

Inscrit aux archives originales
du Centre de Documentation
C. N. R. S. sous le N°
A. O. 3784

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

Université de Paris

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Philippe WEULERSSE

Thèse : Etude de la diffusion des rayons X par un cristal d'anthracène

Soutenue en mars 1970 devant la commission d'examen

MM. A. Guinier

Président

J. P. Mathieu

Examineurs

R. Fouret

Inscrit aux archives originales
du Centre de Documentation
C. N. R. S. sous le N°
A. O. 3784

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

Université de Paris

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Philippe WEULERSSE

Thèse : Etude de la diffusion des rayons X par un cristal d'anthracène

Soutenue en mars 1970 devant la commission d'examen

MM. A. Guinier

Président

J. P. Mathieu

Examineurs

R. Fouret



Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences d'Orsay sous la direction de Monsieur le Professeur Guinier qui m'a accueilli dans son laboratoire. Je tiens à le remercier de son accueil et aussi de ses encouragements à poursuivre ce travail alors que je désespérais de le voir aboutir.

Je tiens à remercier encore tous mes amis et collègues dont l'aide m'a été précieuse pour m'initier aux techniques des rayons X et à la programmation.

Enfin que tous ceux qui m'ont aidé, soit pendant la réalisation de ce travail comme Monsieur Gatebois et tout le personnel de l'atelier, soit pendant la mise en forme de cette thèse comme Messieurs Rasse et Saint-Martin, et le personnel du secrétariat, trouvent ici l'expression de ma gratitude.

INTRODUCTION -

Ce travail a pour objet l'étude de la diffusion des rayons X par un cristal d'anthracène, son intérêt premier repose la possibilité éventuelle d'étudier des défauts de structure dans le cristal d'anthracène ou dans tout autre cristal moléculaire ; ensuite étant donné la manière dont l'étude s'est développée, elle a permis de confirmer la validité du modèle proposé par Kitaigorodsky pour les forces intermoléculaires.

Ce travail se compose de 5 articles publiés ou en cours de publication.

- A) Calcul des fréquences Raman externes des cristaux de naphthalène et d'anthracène. C. R. Acad. Sc. Paris. 264, p. 327 (1967)
- B) Calcul des fréquences des phonons dans un cristal moléculaire (modèle de molécules rigides), application à la diffusion des rayons X par l'agitation thermique d'un cristal d'anthracène. Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 20, p. 517, (1967)
- C) Calcul des fréquences infrarouges externes des cristaux de naphthalène et d'anthracène. C. R. Acad. Sc. Paris. 268, p 1440, (1969)
- D) Analyse des symétries des phonons d'un cristal d'anthracène par la théorie des groupes ; à paraître au Journal de Physique (1970)
- E) Etude de la diffusion des rayons X par un cristal d'anthracène, soumis à Acta Cryst.

Auxquels il faut ajouter le chapitre intitulé :

"Calcul des phonons du cristal d'anthracène dans l'hypothèse des molécules rigides avec le potentiel de Kitaigorodsky" qui contient le calcul de dynamique de réseau qui est à la base de l'article E.

Le déroulement de notre travail a été le suivant :

1) Une étude photographique de la diffusion a permis de montrer l'origine dynamique de cette diffusion et d'observer la modulation de l'intensité diffusée avec une période de l'espace réciproque (B).

2) Cette modulation pouvant être interprétée comme l'image de la périodicité du spectre de phonon, nous avons cherché à le calculer dans les hypothèses de Kitaigorodsky, mais pour tester la valeur de ce modèle nous avons d'abord calculé

les fréquences les mieux connues expérimentalement c'est-à-dire les fréquences Raman externes (A), à l'occasion de la publication de résultats expérimentaux d'absorption infrarouge nous avons publié le résultat de nos calculs pour les fréquences de translation (C). Ces calculs ont été faits pour l'anthracène et le naphthalène dont les structures moléculaires et cristallines sont très voisines.

3) Ensuite, nous avons entrepris une étude quantitative de la diffusion et le calcul de l'intensité diffusée au premier ordre; et pour essayer de réduire la différence entre les résultats théoriques et expérimentaux nous avons calculé en détail l'intensité diffusée au deuxième ordre. La publication de l'ensemble de ces résultats constitue l'article (E).

4) L'article (D) est une étude par la théorie des groupes des symétries et des dégénérescences des phonons de molécules rigides. Ceci a permis de montrer qu'il est impossible d'étudier la diffusion de l'anthracène pour retrouver expérimentalement les coefficients de couplage intermoléculaires, et aussi de contrôler les résultats du calcul de dynamique.

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Calcul des fréquences Raman externes des cristaux de naphthalène et d'anthracène.* Note (*) de M. **PHILIPPE WEULERSSE**, présentée par M. Alfred Kastler.

Les fréquences Raman externes des cristaux de naphthalène et d'anthracène sont calculées dans un modèle de molécules rigides avec un potentiel d'interaction atome par atome entre les atomes de molécules voisines. Les résultats sont comparés aux données expérimentales.

Pour interpréter la diffusion des rayons X par l'agitation thermique d'un cristal d'anthracène, le calcul des fréquences de vibration des molécules supposées rigides à l'intérieur du cristal a été entrepris. Dans une première étape les fréquences principales (de vecteur d'onde nul) correspondant aux mouvements responsables de l'effet Raman externe ont été calculées pour l'anthracène et pour le naphthalène dont les structures sont très voisines.

D'une manière très générale, on peut obtenir l'énergie de cohésion d'un cristal à partir des fonctions d'onde électroniques; dans le calcul il apparaît des termes dus à des excès de charges en certains points, ces charges peuvent être représentées par une distribution de dipôles et de quadrupôles, mais dans le cas présent les molécules étant symétriques et stables, les moments dipolaires et quadrupolaires sont petits et l'énergie correspondante pourra être négligée devant l'énergie due à la polarisation mutuelle de molécules voisines (forces de Van der Waals) qui sont importantes même si la distribution des charges est très symétrique. Si la structure particulière des électrons π non localisés du noyau aromatique est négligée, la molécule sera représentée par la juxtaposition d'atomes interagissant avec les atomes de la molécule voisine suivant un potentiel attractif de Van der Waals variant comme r^{-6} , et un potentiel répulsif de courte portée qui peut s'écrire en $\exp(-\alpha r)$. L'énergie du cristal s'écrit

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i, l \neq j, m} \sum_{nn'} \varphi_{nn'}(r_{jmn}^{iln}),$$

où i et j désignent les différentes mailles, l et m les différentes molécules de la maille, n et n' les différents atomes de la molécule et r_{jmn}^{iln} la distance entre les atomes (iln) et (jmn') .

Les fonctions $\varphi_{nn'}$ sont de trois sortes suivant la nature de la paire d'atomes nn' considérée, elles s'écrivent [Kitaigorodskii ⁽¹⁾]

$$\varphi(r) = -\frac{A}{r^{-6}} + B \exp(-\alpha r);$$

les coefficients utilisés sont ceux proposés par Kitaigorodskii ⁽²⁾; ils ont été déterminés de façon à minimiser par rapport aux déformations homo-

gènes l'énergie de cohésion d'une série de cristaux organiques; les valeurs utilisées n'étant pas ajustées spécialement pour l'anthracène ou le naphthalène, le modèle décrit un cristal qui n'est exactement en équilibre au repos qu'à condition d'exercer des contraintes à sa surface; traduites en déformation, elles correspondent avec le modèle choisi à 3 % environ.

Les coefficients sont donnés dans le tableau suivant

TABLEAU I.

Nature de la paire.	A (kcal-Å ⁶ /mole).	B (kcal/mole).	α (Å ⁻¹).
C...C.....	358	4,2. 10 ⁴	3,58
C...H.....	154	4,2 »	4,12
H...H.....	57	4,2 »	4,86

Les cristaux d'anthracène et de naphthalène appartiennent au système monoclinique et au groupe d'espace $P2_{1/a}$ avec 2 molécules par maille et un centre d'inversion au centre de chaque molécule; leurs structures ont été déterminées avec beaucoup de précision par Cruickshank [(⁵), (⁶)]. Le mouvement de chaque molécule autour de sa position d'équilibre dépend d'un vecteur déplacement à 6 composantes (3 composantes de translation, 3 de rotation). Les vibrations principales sont décrites par 12 variables. En écrivant l'équation des petits mouvements de la molécule, les équations de rotations et de translation peuvent se séparer à cause du centre d'inversion et l'on obtient d'une part, 6 fréquences de translation, dont 3 sont nulles (acoustiques) et 3 non nulles (optiques), mais inaccessibles expérimentalement et, d'autre part, 6 fréquences de rotations correspondant à des vibrations conservant la symétrie (3 fréquences dites S) ou ne la conservant pas (3 fréquences dites A), responsables de l'effet Raman externe.

Le tableau suivant permet de comparer les résultats du calcul aux fréquences mesurées expérimentalement par Kastler et Rousset (³) et par Fruhling (⁴) (les fréquences sont mesurées en cm⁻¹).

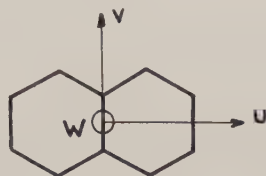
TABLEAU II.

Anthracène.			Naphthalène.				
Fruhling.	Calcul.		Kastler et Rousset.			Calcul.	
	S.	A.	S.	A.	Axe.	S.	A.
48 ± 5	37	47	54	46	W	56	45
68 ± 5	79	71	76	74	V	86	81
120 ± 8	135	105	109	127	U	116	97

Les expériences sur l'anthracène n'avaient pas permis de dédoubler les fréquences.

Le calcul permet d'obtenir les axes de rotation qu'on peut comparer aux résultats de l'analyse des intensités et des polarisations de la diffusion Raman que Kastler et Rousset avaient interprétés par des rotations de la molécule de naphthalène autour de ses axes de symétrie.

La figure précise la disposition des axes U, V, W et le tableau donne les composantes des axes de rotation calculés sur les axes U, V, W, l'interprétation de Kastler et Rousset donnerait des tableaux diagonaux.



Naphtalène.

TABLEAU III.

Nature de la vibration.	U.	V.	W.	Nature de la vibration.	U.	V.	W.
U_s	0,90	-0,43	-0,05	U_A . . .	0,99	-0,06	0,03
V_s	0,73	0,65	-0,22	V_A . . .	0,23	0,91	-0,36
W_s	0,30	0,11	0,94	W_A . . .	-0,17	0,42	0,89

Mais il faut remarquer qu'il n'y a aucune raison fondamentale pour que les axes de rotation coïncident avec les axes de la molécule si le champ de force est quelconque. La comparaison n'est donnée ici que parce que le modèle de Kastler et Rousset rend compte des intensités et des polarisations de la diffusion Raman et que notre modèle doit aussi en rendre compte, donc ne pas trop différer dans ses résultats.

(*) Séance du 4 janvier 1967.

(¹) A. KITAIGORODSKII et K. V. MIRSKAYA, *Soviet Phys. Cryst.*, 6, 1961, p. 408.

(²) A. KITAIGORODSKII, *J. Chim. Phys.*, janvier 1966.

(³) A. KASTLER et A. ROUSSET, *J. Phys. Rad.*, 2, 1941, p. 49.

(⁴) A. FRUHLING, *Ann. Phys.*, 6, 1951, p. 26.

(⁵) D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta Cryst.*, 9, 1957, p. 915.

(⁶) D. W. J. CRUICKSHANK, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 504.

(Laboratoire de Physique des Solides, associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences, Bâtiment 210, Orsay, Essonne.)

Calcul des fréquences des phonons dans un cristal moléculaire (modèle de molécules rigides), application à la diffusion des rayons X par l'agitation thermique d'un cristal d'anthracène.

PAR P. WEULERSSE,

Laboratoire de Physique des Solides, associé au C.N.R.S., de la Faculté des Sciences, Orsay.

Résumé. — Les clichés de rayons X de l'anthracène montrent une diffusion qui présente dans certaines parties de l'espace réciproque une modulation qui a une des périodes du réseau réciproque. Cette modulation est attribuée à la présence de phonons de basse fréquence pour certains vecteurs d'onde.

Le calcul de ces fréquences dans un modèle de molécule rigide avec le potentiel de Kitaigorodsky donne un résultat qualitativement en accord avec les résultats expérimentaux.

Abstract. — X-ray photographs of anthracene crystals show intense diffusion which is periodically modulated in special parts of reciprocal space, with a period which is one of the reciprocal lattice. This modulation is explained by phonons of low frequency for special wave vectors.

The calculus of these frequencies with the potential of interaction proposed by Kitaigorodski and a model of rigid molecule give a qualitatively good fit with experimental result.

Le cristal d'anthracène est un cristal moléculaire dont la structure et les propriétés physiques ont été étudiées avec beaucoup de détails depuis quelques années. Comme pour la plupart des cristaux moléculaires, les clichés de rayons X de l'anthracène sont accompagnés d'une diffusion intense due à l'agitation thermique, (en plus d'une diffusion Compton toujours présente). L'étude de la diffusion permet d'obtenir des informations au moins qualitatives sur ces mouvements.

Diffusion des rayons X et agitation thermique pour un cristal moléculaire.

La méthode théorique d'étude de l'agitation thermique consiste à rechercher les modes propres du cristal, qui sont des ondes planes au

nombre de $3n$ (n étant le nombre d'atomes par maille), pour un vecteur d'onde donné dans la première zone de Brillouin. L'intensité diffusée en un point de l'espace réciproque résulte de la contribution de ces $3n$ modes.

Pour un cristal simple avec 1 atome par maille, 3 ondes au plus contribuent à la diffusion et pour certains vecteurs de diffusion ce nombre se réduit à 1 pour des raisons de symétrie, ce qui permet l'étude mode par mode.

Pour un cristal moléculaire comme l'anthracène avec 24 atomes par molécule et 2 molécules par maille, on prévoit 144 modes ce qui rend l'analyse impossible sans approximations supplémentaires.

L'intensité diffusée est en gros proportionnelle au déplacement quadratique moyen des atomes diffusants, donc proportionnelle à l'énergie moyenne du mode considéré et inversement

proportionnelle au carré de sa fréquence. Ce sont les modes de basse fréquence qui fournissent la majeure part de la diffusion. La molécule d'anthracène est compacte, elle ne présente pas de branche particulièrement mobile. Les mouvements des atomes à l'intérieur de la molécule sont contrôlés par des forces de covalence relativement intenses, donc correspondant à des fréquences élevées ; tandis que les mouvements relatifs des molécules dans le cristal sont contrôlés par des forces du type Van der Waals beaucoup plus faibles correspondant à des fréquences plus faibles. On négligera les mouvements intramoléculaires, ce qui revient à considérer les molécules comme parfaitement rigides et la diffusion observée sera interprétée comme l'effet des seuls mouvements intermoléculaires.

Résultats expérimentaux.

Un cristal d'anthracène a été étudié avec un rétigraphe à la température ordinaire puis avec une chambre cylindrique à la température de -170°C .

La structure du cristal et de la molécule d'anthracène est connue avec beaucoup de précision (D. W. J. Cruickshank 1956), le cristal est monoclinique du groupe d'espace $P 2_1/a$ avec 2 molécules par maille. Le rétigraphe a été réglé pour étudier successivement les plans de l'espace réciproque perpendiculaire à l'axe de symétrie $\vec{b}^*$ de cote $1/2, 3/2, 5/2$ (les axes $\vec{b}$ et $\vec{b}^*$ sont pris, verticaux), de façon à ne comporter aucun nœud donc uniquement de la diffusion. Le paramètre $b = 6,036 \text{ \AA}$ est plus petit que les deux autres, les nœuds du réseau réciproque occupent de façon dense des plans qui sont assez éloignés les uns des autres. Avec un monochromateur à double courbure en fluorure de lithium on obtient un cliché utilisable en 24 h.

Les clichés obtenus montraient une diffusion formée de la combinaison de deux composantes. L'une moléculaire liée à la transformée de Fourier des 2 molécules de la maille, ce qui signifie seulement qu'il ne peut y avoir de diffusion intense que si le facteur de structure est grand pour le point considéré de l'espace réciproque ; cette composante se présente sous la forme de bandes diffuses perpendiculaires au plan de la molécule dont la projection fait un angle d'environ 8° avec l'axe a^* , cet aspect du diagramme de diffusion a été étudié par Annaka et Amoros en 1960. L'autre composante d'origine cristalline se présente comme une modulation de l'in-

tensité diffusée avec des maxima à l'intersection du plan étudié avec les plans (001) de l'espace réciproque, cette modulation apparaît dans toute la partie du cliché correspondant à un vecteur de diffusion grossièrement parallèle à l'axe c (fig. 1).

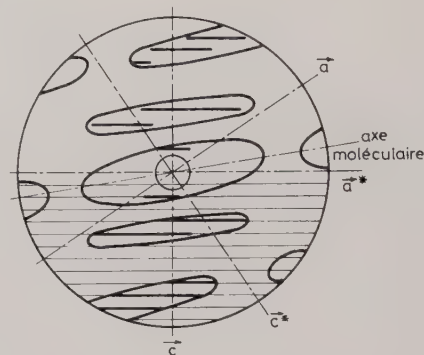


FIG. 1. — Contributions moléculaires et cristallines pour un cliché de rétigraphe. La figure montre les axes et dans la partie inférieure le lieu des maxima de la modulation d'origine cristalline. Les bandes diffuses d'origine moléculaire pour le plan de cote $1/2$ sont superposées et les régions de renforcement sont indiquées ; elles n'apparaissent qu'au voisinage de l'axe c .

Les clichés pris avec la chambre cylindrique ont permis de contrôler l'origine thermique de la diffusion. En orientant le cristal de façon à observer les diffusions les mieux modulées, on constate que la modulation diminue dans un rapport 3 lorsque la température passe de 20°C à -170°C (de 293°K à 103°K), son intensité varie comme la température absolue.

La périodicité des renforcements montre bien leur origine cristalline, il faut les interpréter par une anomalie du spectre des phonons. Les plans de l'espace réciproque étudiés correspondent à des modes dont le vecteur d'onde a son extrémité dans le plan perpendiculaire à $\vec{b}^*$ qui limite la première zone de Brillouin (plan de cote $1/2$), si l'extrémité du vecteur d'onde se projette sur l'axe $\vec{a}^*$ la diffusion est intense. Donc il doit exister des modes de fréquence particulièrement basse, c'est le cas des points $0\ 1/2\ 0$ et $1/2\ 1/2\ 0$; par contre les points $0\ 1/2\ 1/2$ et $1/2\ 1/2\ -1/2$ correspondent à des minima de diffusions (fig. 2).

En 1960, Sandor avait observé sur des clichés de Weissenberg la modulation rapportée dans cet article, mais ne l'avait pas correctement ana-

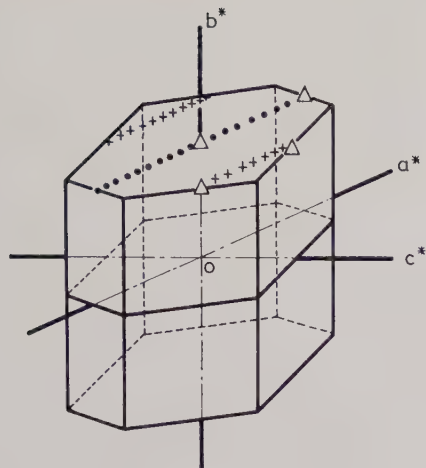


FIG. 2. — Zone de Brillouin de l'anthracène, le plan exploré correspond au plan supérieur, les lignes et ++++ désignent les maxima et les minima de diffusion, les fréquences ont été calculées pour les points marqués Δ .

lysée ni interprétée (cité par Wooster, *Diffuse X Rays Reflections from crystals*, Oxford, 1962). (fig. 3).

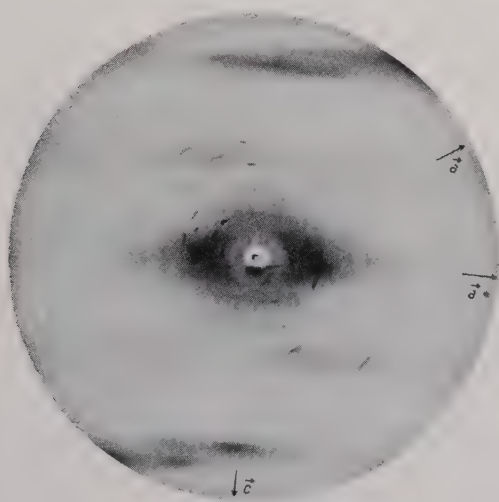


FIG. 3. — Cliché de rétigraphe pour le plan $\pi/2$.

Calcul des fréquences de vibration.

Les positions des 2 molécules de la maille sont décrites par 12 variables, 3 coordonnées du centre de gravité et 3 variables d'orientation pour chaque molécule. Chaque vecteur d'onde possible pilote 12 modes correspondant dans le

cas général à des mouvements de translation et de rotation combinés.

Pour certains vecteurs d'ondes on peut séparer des modes symétriques et antisymétriques, dans d'autres cas les modes de translation et de rotation. En particulier au centre de la zone de Brillouin il y a séparation en 3 modes de rotation symétriques, 3 modes de rotation antisymétriques, 3 modes de translation optiques et 3 modes acoustiques de fréquence nulle. Les fréquences correspondantes sont particulièrement intéressantes parce qu'elles sont accessibles par effet Raman ou absorption infrarouge et cela permet de contrôler le modèle utilisé.

Pour calculer les fréquences de vibration, il faut connaître les forces intermoléculaires. On peut suivre la théorie de Kitaigorodsky et admettre que chaque atome de la molécule se comporte comme un centre attractif et répulsif à la fois et que l'on obtient la force totale entre les deux molécules en ajoutant les contributions atomes par atomes pour toutes les paires.

Le potentiel d'interaction atomique sera près de la forme

$$\Phi(r) = B \exp(-\alpha r) - A r^{-6}$$

où r est la distance des 2 atomes considérés, A , B , et α sont trois coefficients qui dépendent de la nature de la paire d'atome. Le terme de répulsion de courte portée correspond simplement à l'impénétrabilité des atomes donc, quand on les additionne, à l'impénétrabilité des molécules, on peut en discuter la forme exacte mais sans changer grand chose.

Le terme attractif correspond à des forces de Van der Waals, mais l'expression en r^{-6} n'est valable que pour des atomes isolés sphériques, ici les atomes sont engagés dans des liaisons covalentes; il y a aussi le système que constituent les 14 électrons π non localisés, cet ensemble électronique de grande dimension se comporte certainement de manière différente. Par le jeu des coefficients et par l'effet de moyenne, lorsqu'on fait la somme sur un grand nombre de paires orientées dans toutes les directions on doit à peu près tenir compte de la dissymétrie des atomes, mais pas nécessairement de l'effet des électrons π . La théorie et les expériences ne sont pas assez fines pour nécessiter un potentiel d'interaction parfait.

Dans le calcul on a utilisé les valeurs données par Kitaigorodsky (1966) d'après l'étude de l'énergie de cohésion et de la stabilité d'un certain nombre d'hydrocarbures.

Nature de la paire	A kcal A°/mole	B kcal/mole	α A ⁻¹
C...C.	358	42 000	3,58
C...H.	154	42 000	4,12
H...H.	57	42 000	4,86

Le calcul des fréquences ne présente pas d'autres difficultés que sa longueur, une fois admis les coefficients et connaissant la position des atomes. Il a été décomposé en deux parties : calcul des éléments de la matrice dynamique, c'est-à-dire les dérivées secondes de l'énergie par rapport aux 6 variables de chaque molécule voisine de la molécule centrale, en se limitant à 12 voisines ; ensuite, calcul de la matrice de Fourier et recherche de ses valeurs et vecteurs propres pour chaque point de la zone de Brillouin considéré.

Le calcul a été effectué sur la machine UNIVAC 1107 de la Faculté des Sciences d'Orsay. Il a été fait au centre de la zone de Brillouin et pour les points 0 1/2 0, 1/2 1/2 0, 1/2 1/2 -1/2, 0 1/2 1/2 qui sont situés dans le plan étudié expérimentalement.

Résultat des calculs.

I. — Au centre de la zone de Brillouin, les modes de translation et de rotation se séparent en raison de l'existence d'un centre d'inversion. On obtient les fréquences suivantes en cm⁻¹ qui sont comparées aux fréquences Raman observées par Colombo et Mathieu (1960).

Calcul	135	79	37	105	71	47
Exp	90	73	30	130	68	44

La comparaison est faite sur des modes identifiés, elle montre un accord qualitatif qui indique bien les limites du modèle utilisé. L'accord est suffisant pour poursuivre le calcul.

II. — Dans le plan de cote 1/2 pour comparer grossièrement la diffusion en différents points de la zone de Brillouin, on calcule la quantité

$F = 10^{-24} \sum \frac{1}{w^2}$, car entre autres facteurs la diffusion est proportionnelle à l'inverse du carré de la fréquence.

Pour chacun des 4 points on obtient 6 fréquences dégénérées 2 fois, les deux premiers points présentent une diffusion plus intense essentiellement à cause des modes de plus basse fréquence 27 et 29 cm⁻¹ ; il faut montrer que ces modes sont actifs pour un vecteur de diffusion parallèle à $\vec{c}$.*

POINT	0 1/2 0	1/2 1/2 0	1/2 1/2 -1/2	0 1/2 1/2
Fré- quences en cm ⁻¹	109 83 71 48 37 27	96 95 80 39 38 29	94 94 68 55 46 39	109 80 67 52 44 35
F	0,165	0,163	0,108	0,119

Pour le point 1/2 1/2 0, le mode à 29 cm⁻¹ est une translation pure de composante sur les axes $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$.

$$\begin{aligned} U_x &= -0,42 \\ U_y &= \pm (0,165) \\ U_z &= 0,81 \end{aligned}$$

Pour U_y le signe + correspond à la molécule I et le signe - à la molécule II de la maille. Le vecteur $\frac{\vec{c}}{|\vec{c}|}$ a pour composantes

$$\begin{aligned} c_x &= -0,57 \\ c_y &= 0,00 \\ c_z &= 0,82 \end{aligned}$$

La diffusion est proportionnelle au carré du produit scalaire du vecteur de diffusion avec le vecteur déplacement, dans ce cas le cosinus de l'angle vaut 0,96, ce qui prouve que ce mode est très actif pour un vecteur de diffusion parallèle à $\vec{c}$.

Pour le point 0 1/2 0, le mode à 27 cm⁻¹ correspond à une translation de la molécule I associée à une petite rotation de la molécule II déphasée de $\frac{\pi}{2}$, la composante de translation est encore

dirigée suivant l'axe c (on obtient un cosinus de 0,98). Pour un accord qualitatif, cela est suffisant, ce mode est encore actif au voisinage de l'axe $\vec{c}$.

Le calcul prévoit donc un renforcement de la diffusion dans les régions de l'espace réciproque où il est effectivement observé.

Conclusion.

Le modèle d'interaction intermoléculaire proposé par Kitaigorodski est confronté avec succès à l'expérience dans un cas particulier ; il a permis d'interpréter qualitativement certains

détails des clichés de diffusion des rayons X par l'agitation thermique d'un cristal d'anthracène en montrant l'existence de phonons de basse fréquence pour certains vecteurs d'onde. La validité du modèle pour le calcul des fréquences de vibration est confirmée dans le cas particulièrement favorable de l'anthracène. Cas particulièrement favorable, parce que :

- 1) la molécule est rigide et compacte ;
- 2) la structure est très bien connue ;

3) le spectre de dispersion des phonons présente une anomalie (modes de basse fréquence) observable par diffusion des rayons X, ce qui semble être assez exceptionnel.

L'accord entre l'expérience et la théorie est semi-quantitatif comme le montre la comparaison des fréquences Raman observées et calculées.

Manuscrit reçu le 25 mai 1967.

BIBLIOGRAPHIE

- ANNAKA, S. et AMOROS, J. L. (1960). — *Z. Kristallogr. Dtsch.*, **114**, 423.
- COLOMBO et MATHIEU, J. P. (1960). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **83**, 250.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1956). — *Acta crystallogr. Danem.*, **9**, 915.
- KITAIGORODSKY, A. (1960). — *Acta crystallogr. Danem.*, **18**, 585.
- (1966). — *J. Chim. Phys. Fr.*, **63**, 9.
- WOOSTER, W. A. (1962). — *Diffuse X Rays Reflections from crystals*. Oxford. Clarendon Press.

SPECTROSCOPIE CRISTALLINE. — *Calcul des fréquences infrarouges externes des cristaux de naphthalène et d'anthracène.* Note (*) de M. **PHILIPPE WEULERSSE**, transmise par M. Alfred Kastler.

Le calcul des fréquences infrarouges externes des cristaux de naphthalène et d'anthracène dans un modèle de molécules rigides avec un potentiel d'interaction atome par atome entre les atomes des molécules voisines a été effectué, les résultats sont comparés aux données expérimentales.

Le calcul des fréquences Raman externes des cristaux de naphthalène et d'anthracène dans un modèle de molécules rigides avec les potentiels de Kitaigorodsky a déjà été effectué [(¹), (²)], ces fréquences correspondent aux vibrations de rotation ou librations des molécules; il s'agit de librations collectives des molécules du cristal ou encore de phonons de vecteur d'onde nul. Ces librations sont actives en Raman à cause de l'anisotropie de la polarisabilité des molécules.

La théorie prévoit aussi des vibrations de translations qui sont inactives en infrarouge si la molécule ne se déforme pas, l'expérience montrant l'existence de bandes infrarouges dans la région de 50 à 100 cm⁻¹ (³) on est amené à identifier les fréquences observées avec les fréquences de translation calculées, en admettant qu'une déformation accompagne la translation. Logiquement cette hypothèse implique la possibilité d'une déformation associée aux modes de libration, donc la possibilité d'absorption infrarouge aux fréquences Raman.

Ceci remet en cause la séparation entre modes internes et externes qui est à la base du calcul et que l'on justifie en disant que les mouvements déformant la molécule exigent des énergies plus fortes donc correspondent à des fréquences plus élevées que les déplacements relatifs des molécules entre elles. Il est probable que les modes externes de fréquence élevée sont les plus perturbés par les déformations donc sont les plus actifs en infrarouge. A part cette constatation très qualitative, il est impossible de prévoir l'intensité de l'absorption puisqu'elle est causée par une déformation qui n'apparaît pas dans le calcul.

Les cristaux de naphthalène et d'anthracène sont monocliniques du groupe d'espace $P_{2_1/a}$ avec deux molécules par maille se correspondant par une rotation hélicoïdale autour de l'axe b ou par une symétrie avec glissement par rapport au plan a, c . La présence d'un centre d'inversion permet de séparer les modes de translation et de libration. On peut classer les modes en symétriques S si, au cours du mouvement la symétrie par rapport au plan est conservée, et antisymétrique A dans le cas contraire.

Au cours d'une vibration S, les deux molécules subissent des déformations symétriques produisant des moments dipolaires symétriques dont la résultante est perpendiculaire à l'axe b ; l'absorption correspondante aura lieu pour un champ électrique perpendiculaire à l'axe b , de même une vibration A donnera une absorption pour un champ parallèle à l'axe b .

Le calcul donne, en plus des trois modes de translation acoustiques, six modes de libration ⁽¹⁾ et trois modes optiques de translation classés en un mode S de vibration parallèle à l'axe b et deux modes A perpendiculaires.

La comparaison avec les résultats expérimentaux ⁽³⁾ est donnée dans le tableau I pour les fréquences de translation du naphthalène, les fréquences sont exprimées en centimètres⁻¹.

TABLEAU I.

Type.	Déplacement.	Fréquence		Polarisation.	Intensité.
		calculée.	mesurée.		
A.....	c	55	57	$\parallel$	Faible
S.....	b	71	66	$\perp$	Forte
A.....	$\perp c$	100	99	$\parallel$	

D'autres fréquences expérimentales peuvent être identifiées comme les fréquences Raman et comparées avec les mesures ⁽⁴⁾ (tableau II) :

TABLEAU II.

Type.	Axe de rotation.	Fréquence			Polarisation.	Intensité.
		calculée.	Raman.	infrarouge.		
A.....	W	45	46	44	$\parallel$	Faible
S.....	W	56	54	54	$\perp$	"
A.....	V	81	76	80	$\parallel$	Moyenne

Les axes moléculaires U, V, W sont définis en ⁽¹⁾ et ⁽⁴⁾. Dans le spectre il reste quelques petites raies inexplicées.

Pour l'anthracène, la comparaison est faite avec les mesures ⁽³⁾ et ⁽⁵⁾ pour les translations dans le tableau III, pour les rotations dans le tableau IV.

TABLEAU III.

Type.	Déplacement.	Fréquence		Polarisation.	Intensité.
		calculée.	mesurée.		
A.....	c	41	-	-	-
S.....	b	68	63	$\perp$	Forte
A.....	$\perp c$	108	101	$\parallel$	"

TABLEAU IV.

Type.	Axe de rotation.	Fréquence			Polarisation.	Intensité.
		calculée.	Raman.	infrarouge.		
A.....	W	47	44	49		Faible
S.....	U	135	90	104	$\perp$	Forte
A.....	U	106	130	120		»

L'accord est bon pour les fréquences inférieures à 100 cm^{-1} , à partir de cette valeur il faut tenir compte des déformations dans le calcul. Ces résultats confirment la validité du modèle de Kitaïgorodsky et montre les limites de l'hypothèse des molécules rigides.

(*) Séance du 28 mai 1969.

(¹) P. WEULERSSE, *Comptes rendus*, 264, série B. 1967, p. 327.

(²) A. KITAÏGORODSKY, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 9.

(³) B. WYNCKE, A. HADNI, D. CHANAL et E. DECAMPS, *Ann. Phys.*, 2, 1967, p. 123.

(⁴) A. KASTLER et A. ROUSSET, *J. Phys. Rad.*, 2, 1941, p. 49.

(⁵) COLOMBO et J. P. MATHIEU, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 83, 1960, p. 250.

(Laboratoire de Physique des Solides
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
Bâtiment 210, 91-Orsay, Essonne.)

Analyse des symétries des phonons d'un cristal d'anthracène

par la théorie des groupes*

par

P. Weulersse

Laboratoire de Physique des Solides**

Faculté des Sciences - 91 ORSAY

Résumé : L'étude des symétries du spectre de phonons du cristal d'anthracène est faite à l'aide de la théorie des groupes. Les dégénérescences et les symétries des phonons sont déterminées et appliquées à la diffusion des rayons X.

Abstract : The symmetries of phonons of anthracene in the solid state are analysed with the group theory and the results are applied to the X-ray thermal diffuse scattering.

* Cet article recouvre une partie du travail de recherche de Mr. P. Weulersse en vue d'une thèse de doctorat es-sciences physiques enregistrée au C.N.R.S. sous le n° A.O. 3784 et qui sera soutenue auprès de la Faculté des Sciences d'Orsay.

** Laboratoire associée au C.N.R.S.

Les symétries des ondes d'agitation thermique d'un cristal sont déterminées par la structure et les symétries du cristal, la théorie des groupes est une aide efficace dans la recherche de ces symétries; pour l'anthracène dont le groupe d'espace est de basse symétrie et de plus non symmorphique elle est d'un emploi peu commode, mais reste utile. L'anthracène a été choisi en vue d'étudier le spectre des phonons à partir de la diffusion des rayons X (P. Weulersse 1967).

I) Le Cristal d'anthracène, description de ses phonons.

L'anthracène cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace P_2 1/c (ou encore C_{2h}^5), (D.W.J. Cruickshank 1956), la structure possède deux molécules par maille se correspondant par les opérations du groupe : soit une rotation hélicoïdale d'axe $\vec{b}$, soit une réflexion avec glissement le long de l'axe $\vec{a}$. La symétrie de la molécule d'anthracène donne un centre d'inversion pour le cristal.

Figure 1 - Structure du cristal d'anthracène.

Les opérations de symétrie sont notées $(\alpha | \vec{T})$ ou α représente une rotation propre ou impropre et $\vec{T}$ la translation primitive ou non qui l'accompagne, pour le cristal d'anthracène les opérations du groupe d'espace G sont : (E/O) , (C_2/τ) , (σ_y/τ) , (I/O) ainsi que celles qui s'en déduisent en ajoutant une translation primitive.

Ici $\vec{\tau} = 1/2, 1/2, 0$, les positions réelles sont rapportées aux axes obliques monocliniques $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$; la molécule de type I est centrée à l'origine, celle de type II au point τ .

L'étude des phonons se fait dans l'hypothèse de molécules rigides ce qui limite le nombre de branches à 12 (au lieu des 144 branches que donneraient les 48 atomes de la maille). Les 12 branches sont associées aux 12 composantes des vecteurs $\vec{T}_I$, $\vec{T}_{II}$ de translation, $\vec{\theta}_I$ et $\vec{\theta}_{II}$ de rotation nécessaires pour décrire le mouvement des deux molécules de la maille.

Un phonon sera décrit par un vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin repéré par ses composantes sur les axes monocliniques obliques $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$ et par un vecteur de polarisation à 12 composantes; x, y, z composantes de la trans-

lation, X, Y, Z, composantes de la rotation de la molécule I, x', y', z' , X', Y', Z' les mêmes quantités pour la molécule II; ces composantes sont prises sur les axes orthonormés du cristal parallèles à $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}^*$.

II) Effet des opérations de symétries sur les phonons.

Un phonon est une fonction de Bloch, dont la partie périodique n'est défini qu'au centre des molécules, ce sont les vecteurs translation T et rotation θ qui viennent d'être définis. L'effet d'une opération L sur une fonction est définie par l'opérateur P_L agissant sur les fonctions de Bloch $P_L f(r) = f(L^{-1}r)$ si $L = (\alpha | \vec{T})$ l'effet sera : (Mariot L. (1959), Chen S.H. (1968)).

1°) de transformer les vecteurs $\vec{T}$ et $\vec{\theta}$ comme le sont des vecteurs polaires et axiaux sous l'effet de la rotation propre ou impropre α , avec échange des molécules s'il y a lieu.

2°) de remplacer l'onde $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ par $e^{-i\alpha\vec{k}\cdot\vec{T}} e^{i\alpha\vec{k}\vec{r}}$, c'est à dire de transformer le vecteur $\vec{k}$ en $\alpha\vec{k}$ et d'ajouter un facteur de phase pour les opérations comportant une translation primitive ou non.

3°) lorsque $\alpha\vec{k} = \vec{k} + \vec{B}$ où $\vec{B}$ est un vecteur du réseau réciproque, les ondes initiale en $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ et transformée en $e^{i\alpha\vec{k}\vec{r}}$ sont équivalentes, il y a intérêt à exprimer les phonons avec le même vecteur d'onde, pour ceci il faut multiplier les composantes de la deuxième molécule par $e^{i\vec{B}\vec{r}}$. Ceci se produit lorsque l'extrémité du vecteur $\vec{k}$ est en limite de zone.

Exemples.

a) une translation $(E | \vec{T})$ multiplie les 12 composantes par $e^{-i\vec{k}\cdot\vec{T}}$

b) par inversion une onde $\begin{pmatrix} x & x' \\ y & y' \\ z & z' \\ X & X' \\ Y & Y' \\ Z & Z' \end{pmatrix} e^{i\vec{k}\vec{r}}$ devient $\begin{pmatrix} -x & -x' \\ -y & -y' \\ -z & -z' \\ X & X' \\ Y & Y' \\ Z & Z' \end{pmatrix} e^{-i\vec{k}\vec{r}}$

si $\vec{k} = 0, 1/2, 0$ cette onde est équivalente à $\begin{pmatrix} -x & x' \\ -y & y' \\ -z & z' \\ X & -X' \\ Y & -Y' \\ Z & -Z' \end{pmatrix} e^{i\vec{k}\vec{r}}$

on peut noter que l'application successive de l'inversion spatiale et d'une inversion du temps qui inverse $\vec{k}$ et change les composantes en leurs conjugués complexes montre que l'onde initiale est équivalente à

$$\begin{pmatrix} -\bar{x} & -\bar{x}^* \\ -\bar{y} & -\bar{y}^* \\ -\bar{z} & -\bar{z}^* \\ \bar{x} & \bar{x}^* \\ \bar{y} & \bar{y}^* \\ \bar{z} & \bar{z}^* \end{pmatrix}$$

ce qui revient à dire que s'il n'y a pas de dégénérescence possible, pour un point quelconque de la zone de Brillouin par exemple, les composantes de translation sont imaginaires et les composantes de rotation réelles, ou l'inverse

c) le même ensemble de composantes se transforme en

$$\begin{pmatrix} x^* & x \\ -y^* & -y \\ z^* & z \\ -X^* & -X \\ Y^* & Y \\ -Z^* & -Z \end{pmatrix} \text{ par } C_2 \text{ et on } \begin{pmatrix} -x^* & -x \\ Y^* & Y \\ -Z^* & -Z \\ X^* & -X \\ Y^* & Y \\ -Z^* & -Z \end{pmatrix} \text{ par } C_2$$

d) des phonons dont les extrémités des vecteurs d'onde se déduisent par une translation sur $\vec{G}^*$ se transforment de la même manière, car cela ne change ni $\vec{k}$ ni $\vec{k} + \vec{G}$.

e) il suffit de connaître les phonons dans un quart de la première zone de Brillouin pour les connaître tous.

III) Groupe C(k) et ses représentations.

Le paragraphe précédent montre que l'ensemble des composantes des différents modes d'un même vecteur d'onde se transforme en lui-même par les opérations de G telle que $\alpha\vec{k} = \vec{k} + \vec{G}$. Ces opérations constituent le groupe C(k), il contient le sous groupe invariant des translations primitives, les composantes des phonons constituent la base d'une représentation Γ de C(k) qu'il s'agit de décomposer en représentations irréductibles.

Le choix du vecteur $\vec{k}$ correspond au choix d'une représentation du sous groupe des translations primitives, il faut donc chercher les représentations irréductibles de C(k) dont les matrices se réduisent pour les translations à des matrices scalaires d'éléments diagonaux $e^{-i\vec{k} \cdot \vec{T}}$, mais comme le groupe G n'est

pas symmorphique, il n'est pas le produit direct du sous groupe invariant des translations primitives et de son groupe facteur F, car on peut engendrer certaines translations à partir des opérations de F, (le groupe facteur n'est un groupe que pour les coensembles c'est à dire à travers une relation d'équivalence), on ne peut pas obtenir systématiquement les représentations irréductibles de C(k) à partir de celles du groupe F et du sous groupe des translations primitives.

Dans cette recherche on peut néanmoins utiliser les représentations irréductibles du groupe F en les modifiant de façon à satisfaire les règles de multiplication sur G; par exemple pour des représentations à une dimension où la matrice se réduit au caractère on doit avoir des relations déduites de la table de multiplication de G comme :

$$\textcircled{1} (\chi(C_2/\tau))^2 = e^{-i\vec{k}\vec{b}}, \textcircled{2} (\chi(\sigma_y/\tau))^2 = e^{-i\vec{k}\vec{a}}, \textcircled{3} (\chi(I/O))^2 = +1,$$

$$\textcircled{4} \chi(C_2/\tau) \cdot \chi(\sigma_y/\tau) = \chi(I/O) e^{-i\vec{k}\vec{b}}$$

Si cette méthode n'aboutit pas on peut essayer de décomposer C(k) en un sous groupe invariant et un groupe facteur d'une autre manière.

La figure II montre les points de la zone de Brillouin où C(k) ne se réduit pas aux translations primitives.

Applications

a) Au centre de la zone de Brillouin, toutes les translations sont sans effet, leurs matrices sont unités. Le groupe facteur est isomorphe du groupe ponctuel C_{2h} dont les représentations irréductibles ont les caractères suivants :

	E	C_2	σ	I
A_g	1	1	1	1
B_g	1	-1	-1	1
A_u	1	1	-1	-1
B_u	1	-1	1	-1
Γ	12	0	0	0

On peut constater que toutes les conditions de compatibilité avec les translations sont satisfaites, si on donne à (C_2/τ) les caractères de C_2 et à (σ_y/τ) les caractères de σ etc... On peut déterminer combien de fois chaque représentation irréductible est contenue dans la représentation Γ par la méthode habituelle appliquée au groupe facteur. Chaque représentation irréductible est contenue 3 fois.

On obtient le même résultat pour les phonons au point α , $\vec{k} = 0, 0, 1/2$ où les règles de transformation sont les mêmes qu'en 0.

b) Sur les axes R, S, T, U, le groupe facteur se réduit à E, (C_2/τ) isomorphe du groupe ponctuel C_2 dont les représentations irréductibles ont les caractères suivants :

	E	C_2
A	1	1
B	1	-1

La compatibilité avec la translation (E/b) impose pour (C_2/τ) le caractère $\pm e^{-i\pi k_y} = \pm \omega$

On trouve pour $C(k)$ deux représentations irréductibles à 1 dimension de caractères :

	E/0	C_2/τ		E/a	E/b	E/c	
A	1	ω	pour le groupe facteur	± 1	ω^2	1	pour les trans-
B	1	$-\omega$		± 1	ω^2	1	lations

Pour la translation (E/a) on a le signe + si $k_x = 0$ (axes R et S), le signe - si $k_x = \pm 1/2$ (axes T et V).

Le groupe $C(k)$ est le même pour les 4 axes mais les règles de transformation ne sont pas les mêmes, et les vecteurs de la base n'ont pas la même forme.

c) Dans les plans $k_y = 0$ et $k_y = \pm 1/2$ le groupe facteur comprend E et (σ_y/τ) , le groupe $C(k)$ a la même structure que précédemment mais c'est la translation (E/a) qui joue un rôle particulier. Les deux représentations unidimensionnelles ont les caractères.

	E	σ_g/τ	E/a	E/b	E/c
A'	1	ω'	ω'^2	± 1	1
A''	1	$-\omega'$	ω'^2	± 1	1

avec $\omega' = \exp(-i\pi k_x)$, et le signe $-$ pour le plan $k_y = \pm 1/2$

d) pour le point v , $k = 0, 1/2, 0$ le groupe facteur est de nouveau isomorphe de C_{2h} , mais il est impossible de satisfaire à la fois les 4 conditions (1), (2), (3), (4) avec $e^{-i\vec{k}\vec{b}} = -1$ et $e^{-i\vec{k}\vec{a}} = +1$

Pour résoudre le problème, il faut noter le rôle particulier de la translation (E/b) et chercher à l'inclure dans le groupe facteur, pour ceci il faut considérer le sous groupe invariant des translations primitives dont la composante sur $\vec{b}$ est paire, et son groupe facteur F' qui comprend alors en plus des 4 éléments E, (C_2/τ) , (σ_y/τ) , I, leurs produits par la translation (E/b) qui seront notés $\bar{E}$, $(\bar{C}_2/\tau)$, $(\bar{\sigma}_y/\tau)$, $\bar{I}$. L'analyse de F' montre qu'il contient 5 classes donc possède 5 représentations irréductibles, 4 à une dimension déduite des représentations de C_{2h} en donnant le caractère +1 à E et 1 à deux dimensions dont les caractères sont :

F'			(C_2/τ)	(σ_y/τ)	I
	E	E	$(\bar{C}_2/\tau)$	$(\bar{\sigma}_y/\tau)$	$\bar{I}$
E	2	-2	0	0	0
Γ	12	-12	0	0	0

La représentation Γ contient 6 fois E.

Pour le point μ les règles de transformations sont les mêmes, la translation sur $\vec{c}$ n'ayant pas d'effet, la structure du groupe est la même.

e) Pour les points β et γ la situation est semblable mais c'est la translation $(E/\vec{a})$ qu'il faut introduire dans le groupe facteur car $e^{-i\vec{k}\vec{a}} = -1$, on obtient un groupe facteur isomorphe du précédent en échangeant (C_2/τ) et (σ_y/τ) , on obtient la même représentation.

f) Pour les points δ et ϵ , on a à la fois $e^{-i\vec{k}\vec{b}} = e^{-i\vec{k}\vec{a}} = \pm 1$. On considère le sous groupe invariant des translations primitives $\vec{T} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c}$ telles que $n_1 + n_2$ soit pair. Le groupe facteur contient huit éléments, les quatre éléments fondamentaux et leurs produits par $\bar{E}$ qui est équivalent à (E/b) et (E/a) , la structure du groupe est différente, il est commutatif donc il n'a que des représentations unidimensionnelles.

Ce groupe est isomorphe du groupe double C_{2h} mais ici $(C_2/\tau) (\sigma_y/\tau) = \bar{I}$ au lieu de I il faut échanger dans la table des caractères I et $\bar{I}$. On obtient les représentations suivantes :

	E	$\bar{E}$	C_2	$\bar{C}_2$	σ	$\bar{\sigma}$	I	$\bar{I}$
A'_g	1	-1	i	-i	i	-i	1	-1
B'_g	1	-1	-i	i	-i	i	1	-1
A'_u	1	-1	i	-i	-i	i	-1	1
B'_u	1	-1	-i	i	i	-i	-1	1
Γ	12	-12	0	0	0	0	0	0

Γ contient 3 fois chaque représentation irréductible.

IV) Recherche des vecteurs de base des représentations irréductibles.

Connaissant les représentations irréductibles par leurs caractères, on veut les vecteurs de base.

1°) Cas des représentations à une dimension : dans ce cas la connaissance du caractère donne la matrice, on obtient la forme du vecteur de base en prenant un vecteur quelconque

$$\begin{pmatrix} x & x' \\ y & y' \\ z & z' \\ X & X' \\ Y & Y' \\ Z & Z' \end{pmatrix}$$

et en écrivant que sa transformation suivant les règles du paragraphe 2 revient à le multiplier par le caractère.

a) sur l'axe R et S ont a deux types de solution :

$$A = \begin{pmatrix} x & -x \\ y & y \\ z & -z \\ X & -X \\ Y & Y \\ Z & -Z \end{pmatrix} \text{ avec } (C_2/\tau) A = \omega A \text{ et } B = \begin{pmatrix} x & x \\ y & -y \\ z & z \\ X & X \\ Y & -Y \\ Z & Z \end{pmatrix} \text{ avec } (C_2/\tau) B = -\omega B$$

b) sur les axes T et U la présence du vecteur $\vec{B} = \alpha \vec{k} - \vec{k}$ change le signe des composantes de la molécule II les solutions sont :

$$\begin{pmatrix} x & ix \\ y & -iy \\ z & iz \\ X & iX \\ Y & -iY \\ Z & iZ \end{pmatrix} \text{ qui est A sur T et B sur U} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} -\bar{x} & i\bar{x} \\ -\bar{y} & -i\bar{y} \\ -\bar{z} & i\bar{z} \\ \bar{X} & -i\bar{X} \\ \bar{Y} & i\bar{Y} \\ \bar{Z} & -i\bar{Z} \end{pmatrix} \text{ qui est } B_T \text{ et } A_U$$

Le deuxième type de solution est écrit sous cette forme pour montrer qu'une solution A_T ou B_U est transformée en B_T ou A_U par application successive des inversions spatiale et temporelle et réciproquement, ce qui signifie que 12 fréquences A sont égales aux fréquences B.

c) Pour le plan $k_y = 0$ on obtient

$$A' = \begin{pmatrix} x & x \\ y & -y \\ z & z \\ X & -X \\ Y & Y \\ Z & -Z \end{pmatrix} \quad A'' = \begin{pmatrix} x & -x \\ y & y \\ z & -z \\ X & X \\ Y & -Y \\ Z & Z \end{pmatrix}$$

pour le plan $k_y = 1/2$, on a la même dégénérescence qu'en b)

$$A' = \begin{pmatrix} x & -ix \\ y & iy \\ z & -iz \\ X & iX \\ Y & -iY \\ Z & iZ \end{pmatrix} \quad A'' = \begin{pmatrix} -\bar{x} & -i\bar{x} \\ -\bar{y} & i\bar{y} \\ -\bar{z} & -i\bar{z} \\ \bar{X} & -i\bar{X} \\ \bar{Y} & i\bar{Y} \\ \bar{Z} & -i\bar{Z} \end{pmatrix}$$

d) au centre de la zone de Brillouin le fait que l'inversion transforme de manière différente translations et rotations d'une molécule impose leur séparation, et comme les molécules sont transformées de la même manière ($\vec{B} = 0$), il y a séparation totale des translations et rotations en représentations u et g.

Les solutions sont de la forme :

$$A_g \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ X & -X \\ Y & Y \\ Z & -Z \end{pmatrix} \quad B_g \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ X & X \\ Y & -Y \\ Z & Z \end{pmatrix} \quad A_u \begin{pmatrix} x & -x \\ y & y \\ z & -z \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad B_u \begin{pmatrix} x & x \\ y & -y \\ z & z \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

De plus l'invariance du cristal par une translation quelconque impose la séparation des ondes acoustiques et optiques, on peut voir que les modes A_u comprennent 2 modes optiques (vibrations dans le plan $\vec{a}, \vec{c}$) et un mode acoustique (vibration suivant $\vec{b}$), les modes B_u comprennent deux modes acoustiques et un mode optique (sur $\vec{b}$).

Au point α les solutions sont de la même forme mais l'invariance par translation quelconque ne joue pas.

e) aux points δ et ϵ l'argument pour la séparation des translations et des rotations tient, il vient :

$$A'_{g\epsilon} = B'_{g\delta} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ X & -iX \\ Y & iY \\ Z & -iZ \end{pmatrix} \quad \text{correspondant par double inversion avec}$$

$$B'_{g\epsilon} = A'_{g\delta} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ \bar{X} & i\bar{X} \\ \bar{Y} & -i\bar{Y} \\ \bar{Z} & i\bar{Z} \end{pmatrix} \quad \text{et } A'_{u\epsilon} = B'_{u\delta} = \begin{pmatrix} x & -ix \\ y & iy \\ z & -iz \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{correspondant avec}$$

$$B'_{u\epsilon} = A'_{u\delta} = \begin{pmatrix} -\bar{x} & -i\bar{x} \\ -\bar{y} & i\bar{y} \\ -\bar{z} & -i\bar{z} \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

2°) Cas des représentations à deux dimensions.

Il faut trouver les vecteurs de bases et les matrices.

Dans la base qui diagonalise la matrice représentant I, translation et rotation

d'une même molécule sont séparées, elle sera de la forme pour les points γ et μ

$$A = \begin{pmatrix} x & 0 \\ y & 0 \\ z & 0 \\ 0 & X' \\ 0 & Y' \\ 0 & Z' \end{pmatrix} \quad \text{qui par inversion donne } -A \text{ parceque } e^{i\vec{B}\vec{r}} = -1$$

$$\text{par application de } (C_2/\tau) \text{ il vient } -i \begin{pmatrix} 0 & -x \\ 0 & y \\ 0 & -z \\ -X' & 0 \\ Y' & 0 \\ -Z' & 0 \end{pmatrix} \quad \text{qui peut être}$$

pris comme deuxième vecteur de base en écrivant $(C_2/\tau) A = -i B$ on peut ainsi constituer la matrice de chaque opération, il vient :

$$\overline{E} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (C_2/\tau) = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \quad (\sigma_y/\tau) = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad I = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Pour les points β et γ l'isomorphisme du groupe $C(k)$ permet de dire que les matrices sont les mêmes, sauf (C_2/τ) et (σ_y/τ) qui s'échangent.

V) Application à la diffusion des rayons X.

La connaissance des symétries des phonons permet de trouver les phonons actifs pour la diffusion des rayons X lorsque le vecteur de diffusion q est dirigé suivant l'axe ou dans le plan de symétrie.

L'intensité diffusée au 1er ordre par un phonon i de vecteur d'onde $\vec{k}$ est proportionnelle au "facteur de structure" (W. Cochran et G.S. Pawley, 1964) suivant :

$$\sum_j \exp i \vec{B} \vec{r}_j \sum_n f_n e^{-Mn} (\vec{q} \cdot \vec{T}_{ij}(\vec{k}) + \vec{q} \cdot (\vec{\theta}_{ij}(k/\Lambda) \vec{r}_{nj})) \exp i \vec{q} \vec{r}_{nj}$$

l'indice j désigne les molécules, de centre r_j , l'indice n les atomes de position $\vec{r}_{nj}$ par rapport au centre de la molécule, $j = I$ ou II .

$\vec{B}$ est un vecteur du réseau réciproque tel que $\vec{q} = \vec{k} + \vec{B}$, $\exp i \vec{B} \vec{r}_j = \pm 1$,

$f_n e^{-Mn}$ est le facteur de diffusion atomique corrigé du facteur Debye-Waller.

L'obtention d'une intensité nulle ne peut venir que d'une compensation entre les deux molécules.

1°) sur l'axe $\vec{b}$, $\vec{q}$ et $\vec{k}$ sont parallèles. Pour un phonon de type A avec $\vec{q} = 0, q, 0$,
 $F_I = \sum_n \exp i \vec{q} \cdot \vec{r}_{nI} = F_{II}$ et A, B, C les composantes du vecteur $\sum_n \vec{r}_{nI} \exp i \vec{q} \cdot \vec{r}_{nI}$
 la contribution de la molécule I est

$$q \quad F_I \quad y + Z \quad A - X \quad C$$

pour la molécule II on obtient la même quantité parce que les composantes de

$$\sum_n \vec{r}_{nII} \exp i \vec{q} \cdot \vec{r}_{nII} \text{ sont } -A, B, -C.$$

La diffusion sera nulle si $\exp i \vec{B} \cdot \vec{r}_{II} = -1$ c'est à dire si l'extrémité du vecteur de diffusion est dans une zone centrée sur un noeud réciproque impair, $\vec{B} = (2n+1) \vec{b}^*$, si la zone est centrée sur un noeud pair ce sont les phonons de type B qui ne diffusent pas.

2°) Dans le plan $\vec{a}^*, \vec{c}^*$ on peut montrer que les phonons de types A' et A'' ne diffusent pas respectivement dans les zones centrées sur des noeuds impairs et pairs en $\vec{a}^*$.

3°) En limite de zone la continuité de la diffusion est assurée parceque une fois fixé le phonon et le vecteur de diffusion, on peut changer $\vec{k}$ et $\vec{B}$ en respectant $\vec{q} = \vec{k} + \vec{B}$, mais un changement de parité de $\vec{B}$ entraîne un changement de type du phonon.

CONCLUSION :

Cette étude montre que la détermination des fréquences des phonons du cristal d'anthracène par la seule utilisation des rayons X est illusoire même pour des axes de symétrie du cristal. Au mieux il y a 6 phonons qui contribuent à la diffusion par point de l'espace réciproque et les directions de vibration ne sont pas imposées par la symétrie. En fournissant les symétries que doit présenter le spectre de phonon cette étude servira à contrôler l'exactitude du calcul des phonons dans le modèle de Kitaigorodsky, calcul long qui doit être fait à la machine et a besoin d'être contrôlé. L'étude est valable pour les composés cristallisant avec la même structure comme le naphthalène.

Bibliographie

CHEN S.H. et DVORAK V. (1968), Jour. Chem. Physics 48, 4060.

COCHRAN W. et PAWLEY G.S. (1964), Proc. Roy. Soc. A 280, 1.

CRUICKSHANK D.W.J. (1956), Acta Cryst. 9, 915.

MARIOT L. (1959) Groupes finis de symétrie, Dunod p. 79.

WEULERSSE P. (1967), Bull. Soc. Fr. Miner. XC, 517.

Figures

- Figure I : Structure du cristal d'anthracène, seuls les atomes de carbone sont représentés.
- Figure II : Zone de Brillouin de l'anthracène, montrant les régions de l'espace réciproque où $C(k)$ ne se réduit pas aux translations primitives. Ce sont les plans $k_y = 0$, $k_y = 1/2$ et les axes
R : $k_x = 0$, $k_y = 0$; S : $k_x = 0$, $k_z = 1/2$; T : $k_x = -1/2$,
 $k_y = 1/2$; U : $k_x = 1/2$, $k_y = 1/2$.

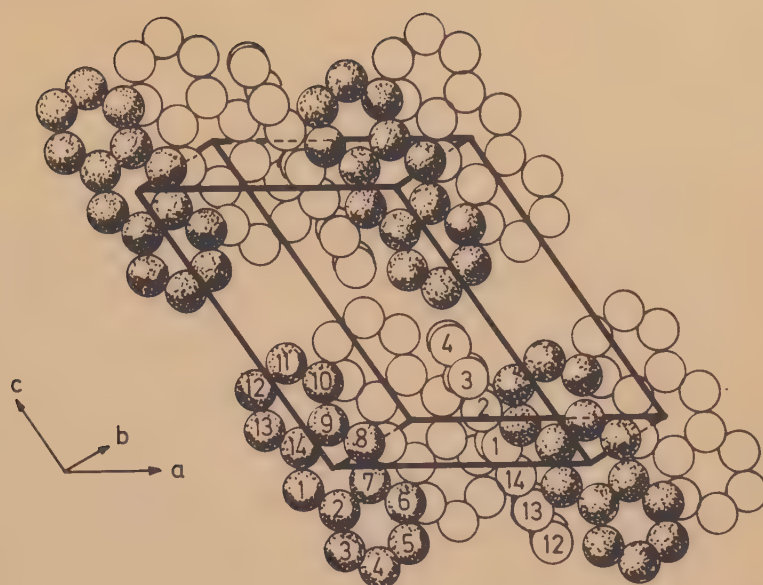


figure I

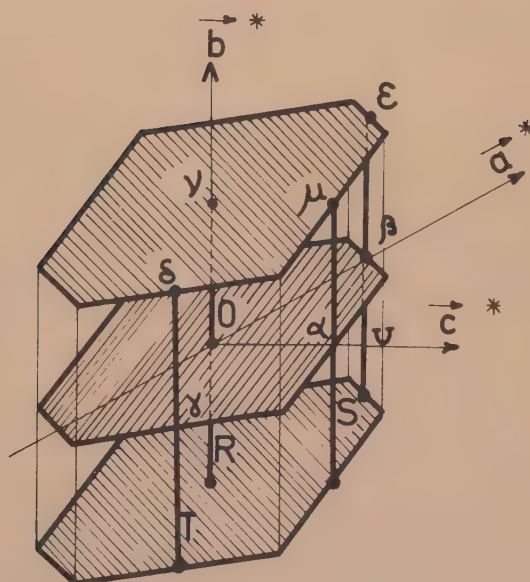


figure II

Etude de la diffusion des rayons X par un cristal d'anthracène

X ray thermal diffuse scattering of crystalline anthracène*

par

P. Weulersse

Laboratoire de Physique des Solides**

Faculté des Sciences - 91 ORSAY

Résumé : L'étude de la diffusion des rayons X par un cristal d'anthracène a été entreprise pour montrer qu'il est possible de prévoir semi-quantitativement la diffusion causée par les vibrations du réseau.

A partir de courbes de dispersion des phonons de basse fréquence calculées dans l'hypothèse de molécules rigides avec les potentiels de Kitaigorodsky, la diffusion due aux phonons a été évaluée au premier et deuxième ordre. La comparaison aux mesures expérimentales montre un accord satisfaisant étant donné la simplicité du modèle. Il peut être envisagé d'étudier des défauts dont la diffusion se superposerait à la diffusion due aux phonons.

Abstract : The study of X rays thermal diffuse scattering of crystalline anthracene is made to show how it is possible to calculate the diffusion by phonons.

From dispersion curves of low frequency phonons, calculated in the rigid molecule model with Kitaigorodsky "6-exp" potentials, the diffusion by phonons is computed at first and second order. The results fit well experiments accordingly to the simplicity of the model. It is perhaps possible to separate diffusion by phonon from diffusion by other defects for studying these defects.

* Cet article recouvre une partie du travail de Recherche de M.P.Weulersse en vue d'une thèse de doctorat es science physique enregistrée au C.N.R.S. sous le n° A.O.3784 et qui sera soutenue auprès de la Faculté des Sciences d'Orsay.

** Laboratoire associé au CNRS.

I N T R O D U C T I O N

Les défauts d'un cristal ont une telle importance pour ses propriétés que les physiciens cherchent à obtenir sur eux le maximum d'information.

La diffusion des rayons X est pour cela une méthode particulièrement efficace qui a été appliquée avec succès aux métaux, alliages, halogénures alcalins.... Mais la réussite de ces expériences tient à la simplicité du motif cristallin, qui permet néanmoins la réalisation d'une variété de défauts difficile à imaginer à priori.

L'étude des cristaux moléculaires, organiques par exemple, par la même méthode est beaucoup plus difficile à cause de la complexité du motif ; mais elle est en principe tout autant capable de nous apporter des informations sur les défauts de ces structures.

L'étude de la diffusion des rayons X par les cristaux réels doit être précédée par l'étude des cristaux parfaits surtout que les cristaux dont on dispose et qu'on considère comme bons présentent une diffusion très intense. Cette diffusion peut être intrinsèque, causée par les vibrations d'une structure parfaite, ou bien l'image d'un autre désordre. Dans ce travail il sera montré qu'on peut prévoir semi-quantitativement la diffusion d'un cristal d'anthracène à partir des vibrations de molécules rigides interagissant entre elles avec un potentiel de Kitaigorodsky.

I) Rappel d'études antérieures.

La diffusion des rayons X par les cristaux moléculaires a déjà fait l'objet de nombreuses études ; on peut consulter à ce sujet "Molecular crystals, their transforms and diffuse scattering" par J.L. et M. Amoros⁽¹⁾ (1968). Les cristaux les plus sérieusement étudiés sont l'hexaméthylènetétramine par Cochran et Pawley⁽²⁾ et par G. Deprez⁽³⁾, et l'anthracène par Annaka et J.L. Amoros⁽⁴⁾, par Sandor et Woester⁽⁵⁾, par Pawley⁽⁶⁾.

Pour l'hexaméthylènetétramine la haute symétrie du cristal, le fait qu'il ne possède qu'un atome par maille permettent avec l'aide de mesures optiques et élastiques d'obtenir la valeur de certains coefficients des matrices d'interaction entre molécules premières et secondes voisines. Pour l'anthracène, Annaka et Amoros ont montré que la diffusion observée est d'origine dynamique, qu'elle reproduit convenablement modifiée la transformée de Fourier des molécules de la maille ; fonction qu'ils appellent D.F.T. (Diffuse Fourier Transform) qui s'obtient en supposant que les molécules sont animées de mouvements indépendants. Ce résultat assez général peut être utilisé dans la recherche d'une structure (W. Hoppe)⁽⁷⁾. Des mesures plus précises de Sandor et Wooster ont montré que l'hypothèse d'Annaka et Amoros ne permettait pas d'expliquer certains détails de la diffusion. G.S. Pawley⁽⁶⁾ et P. Weulersse⁽⁸⁾ ont expliqué simultanément ces détails comme étant l'image de la périodicité du spectre de phonons dans l'espace réciproque. Chacun de ces auteurs présentaient un calcul des phonons à partir des hypothèses de Kitaigorodshy⁽⁹⁾ en supposant les molécules rigides.

II) Modèle de Kitaigorodshy.

Kitaigorodshy décrit l'interaction entre deux molécules d'un cristal par une somme d'interactions centrales entre tous les atomes d'une molécule et tous les atomes de l'autre ; le potentiel d'interaction dépend de la nature des deux atomes ; il a été choisi de la forme

$$V = - \frac{A}{r^6} + B \exp(- \alpha r)$$

pour les 3 types de paires C...C, C...H, H...H (le pointillé montre bien que les 2 atomes de la paire ne sont pas liés par covalence, ils appartiennent à deux molécules différentes) ; les 9 coefficients ont été ajustés par Kitaigorodshy à partir d'un certain nombre de grandeurs calculables (énergie de formation, constantes élastiques, etc...) pour toute une série de cristaux organiques.

Williams⁽¹⁰⁾ a construit de la même manière des ensembles de coefficients nettement différents. Mais les fréquences que ces coefficients permettent de calculer sont aussi proches des fréquences expérimentales que celles calculées avec les coefficients de Kitaigorodshy. Le tableau I donne les coefficients de Kitaigorodshy et de Williams, les fréquences Raman calculées à partir de ces coefficients et les fréquences observées pour l'anthracène.

Tableau I

Coefficients			Fréquences Raman			
	Williams	Kitaigorodshy	Type	Williams	Kitaigorodshy (11)	Mesure (12)
C...C						
Akcal/A ⁶ /mol	535	358	Ag	37	37	42
Bkcal/mol	74.460	42.000		79	79	74
αA^{-1}	3,60	3,58		122	135	125
C...H						
A	139	154	Bg			
B	9.411	42.000		44	47	48
α	3,67	4,12		70	72	66
H...H						
A	36	57				
B	4.000	42.000		113	105	131
α	3,74	4,86				

Il est impossible de dire quels coefficients décrivent le mieux les fréquences Raman, ce qui veut dire que chaque potentiel entre paire n'a pas de sens en lui-même c'est seulement l'ensemble qui est capable de décrire le système de façon globale.

On ne peut pas attendre du modèle de Kitaigorodshy une description fine de tout le spectre des phonons mais une description moyenne suffisante pour calculer l'intensité de la diffusion des rayons X. Dans les calculs qui suivent ce sont les coefficients de Kitaigorodshy qui ont été utilisés.

III) Le cristal d'anthracène, hypothèse des molécules rigides.

Le cristal d'anthracène est monoclinique du groupe d'espace $P2_1/a$ (ou C_{2h}^5) avec deux molécules par maille, l'une de type I centrée à l'origine, l'autre de type II centrée en $1/2, 1/2, 0$; elles se correspondent par une réflexion avec glissement parallèle à $\vec{a}$ ou par une rotation hélicoïdale d'axe $\vec{b}$. La structure présente aussi un centre d'inversion à l'origine (figure I).

Les mouvements des molécules sont repérés soit dans des axes orthonormés parallèles à $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}^*$, soit dans les axes moléculaires utilisés par Cruickshank⁽¹³⁾ dans la détermination de la structure, qui sont les axes d'inertie des molécules.

La maille contient 48 atomes, le spectre de phonon complet présente donc 144 branches, ce qui rend évident la nécessité d'hypothèses simplificatrices. On se limite à l'étude des modes de basses fréquences ou modes externes correspondant à des déplacements des molécules les unes par rapport aux autres sans déformation. Les fréquences des modes correspondant aux déformation des molécules peuvent être estimées à partir des spectres infrarouge et Raman de la molécule libre⁽¹⁴⁾. Les fréquences correspondant aux vibrations des >C-H sont attendues entre 1000 et 3000 cm^{-1} , pour les vibrations du squelette carboné entre 700 et 1500 cm^{-1} dans le plan et entre 200 et 700 cm^{-1} en dehors du plan de la molécule.

Les fréquences des modes externes peuvent être estimées à partir des fréquences Raman qu'on leur attribue⁽¹¹⁾⁽¹⁵⁾ ; elles se situent entre zéro pour les branches acoustiques et 130 cm^{-1} .

Une fréquence infrarouge observée vers 120 cm^{-1} ⁽¹⁶⁾ a été attribuée à un mode essentiellement interne. Ce fait ainsi que l'existence d'absorption infrarouge lié aux modes externes⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ peut faire douter de la validité de l'hypothèse d'un découplage complet entre modes externes et internes. Mais pour le calcul de la diffusion des rayons X, cela n'a pas beaucoup d'importance car ce sont les modes de plus basse fréquence donc des modes externes peu couplés aux modes internes qui fournissent la majeure partie de la diffusion ; l'intensité diffusée est inversement proportionnelle au carré de la fréquence.

En ne conservant que les modes externes il reste pour le spectre de phonons 12 branches mélangeant les rotations et les translations des 2 molécules. L'étude des symétries⁽¹⁹⁾ du cristal montre que, même sur l'axe ou dans le plan de symétrie, 6 phonons dont les directions de vibrations ne sont pas connues contribuent à la diffusion pour un point de l'espace réciproque. Ceci rend illusoire l'espoir de déterminer des fréquences de vibration et à plus forte raison quelques uns des 105 coefficients indépendants décrivant les interactions entre une molécule et ses douze plus proches voisins.

IV) Expression du pouvoir diffusant associé aux phonons dans l'approximation des molécules rigides.

Les expressions utilisées dans ce paragraphe nécessitent un grand nombre d'indices et de notations ; ils sont choisis de manière à représenter toujours le même genre d'objet. Une liste des symboles est donnée en annexe.

1°) Description des phonons

Un calcul de dynamique de réseau pour l'anthracène fournit à chaque vecteur d'onde $\vec{k}$ situé dans la première zone de Brillouin et pour chacun des douze modes repérés par l'indice i , les

composantes des vecteurs $\vec{T}_{ij}(\vec{k})$ et $\vec{H}_{ij}(\vec{k})$, amplitudes de translation et de rotation de chacune des molécules repérées par l'indice j , ainsi que la pulsation $\omega_i(\vec{k})$.

Le déplacement de l'atome n de la molécule j de la maille p s'écrit :

$$\vec{u}_{njp} = \sum_{i, \vec{k}} \vec{a}_{inj}(\vec{k}) \exp i[\vec{k} \cdot (\vec{R}_p + \vec{r}_j) - \omega t + \phi_i(\vec{k})]$$

avec
$$\vec{a}_{inj}(\vec{k}) = \vec{T}_{ij}(\vec{k}) + \vec{H}_{ij}(\vec{k}) \wedge \vec{r}_{nj}$$

il faut noter que la phase de l'onde est rapportée au centre de la molécule de position $\vec{R}_p + \vec{r}_j$.

Le calcul de dynamique ne donne que les amplitudes relatives des 12 composantes d'un phonon. Le calcul de la diffusion nécessite la connaissance de la valeur moyenne du carré de l'amplitude qui est proportionnelle à la valeur moyenne de l'énergie. Le calcul des phonons tel qu'il a été programmé donne pour chaque mode les 12 composantes réelles de $\vec{t}_{ij}(\vec{k})$ et $-i \vec{\theta}_{ij}(\vec{k})$ avec la condition de normalisation⁽²⁾

$$\sum_{j\alpha} m_j |\vec{t}_{ij\alpha}(\vec{k})|^2 + I_{j\alpha} |\vec{\theta}_{ij\alpha}(\vec{k})|^2 = m$$

où m_j et m sont les masses des molécules j et de la maille, et $I_{j\alpha}$ les moments d'inertie principaux, les indices α se rapportent aux axes d'inertie moléculaires.

Dans ces conditions les quantités :

$$\vec{T}_{ij}(\vec{k}) = \vec{t}_{ij}(\vec{k}) \left[\frac{2 E_i(\vec{k})}{N m \omega_i^2(\vec{k})} \right]^{1/2} \quad \text{et} \quad \vec{H}_{ij}(\vec{k}) \left[\frac{2 E_i(\vec{k})}{N m \omega_i^2(\vec{k})} \right]^{1/2}$$

sont les amplitudes quadratiques moyennes correspondant à l'état d'excitation thermique du phonon. Le déphasage de $\frac{\pi}{2}$ entre les amplitudes de translation et de rotation est imposé par la symétrie d'inversion du cristal.

2°) Intensité diffusée par un cristal moléculaire soumis à l'agitation thermique.

Il s'agit d'obtenir les expressions des intensités diffusées aux différents ordres par les phonons en fonction des vecteurs $\vec{t}_{ij}(\vec{k})$ et $\vec{\theta}_{ij}(\vec{k})$. Le calcul est semblable à celui de la diffusion par un cristal à un atome par maille.

L'intensité diffusée s'exprime en électron c'est-à-dire par le nombre d'électrons indépendants de Thomson qui donneraient la même diffusion. L'intensité diffusée par un cristal dont les atomes sont déplacés s'écrit :

$$I(\vec{q}) = \sum_{\substack{pp' \\ jj' \\ nn'}} f_n f_{n'} \left[\exp i \vec{q} \cdot (\vec{R}_p + \vec{r}_j + \vec{r}_{nj} + \vec{u}_{njp}) \right] \left[\exp - i \vec{q} \cdot (\vec{R}_{p'} + \vec{r}_{j'} + \vec{r}_{n'j'} + \vec{u}_{n'j'p'}) \right]$$

pour le vecteur de diffusion $\vec{q}$.

On met $I(\vec{q})$ sous la forme :

$$I(\vec{q}) = \sum_{pp'} \exp i \vec{q} \cdot \vec{R}_{pp'} \sum_{\substack{jj' \\ nn'}} f_n f_{n'} \exp \left[i \vec{q} \cdot (\vec{r}_j + \vec{r}_{nj} - \vec{r}_{j'} - \vec{r}_{n'j'}) \right] \langle \exp i \vec{q} \cdot (\vec{u}_{njp} - \vec{u}_{n'j'p'}) \rangle$$

La moyenne est prise sur l'ensemble canonique, elle ne dépend que de la position relative des atomes de la paire c'est-à-dire des indices n, n', j, j' et du vecteur $\vec{R}_{pp'}$; cette expression fait apparaître la somme double sur le réseau $\sum_{pp'} \exp i \vec{q} \cdot \vec{R}_{pp'}$, qui est d'emploi commode.

On utilise la relation suivante (démontrée dans Maradudin et al, Solid State Physics suppl. n° 3 page 236)

$$\begin{aligned} \langle \exp i \vec{q} \cdot (\vec{u}_{njp} - \vec{u}_{n'j'p'}) \rangle &= \exp - \frac{1}{2} \langle |\vec{q} \cdot (\vec{u}_{njp} - \vec{u}_{n'j'p'})|^2 \rangle = \\ &= e^{-M_{nj}} e^{-M_{n'j'}} \exp \langle (\vec{q} \cdot \vec{u}_{njp}) (\vec{q} \cdot \vec{u}_{n'j'p'}) \rangle \end{aligned}$$

où $e^{-M_{nj}} = \exp - \frac{1}{2} \langle |\vec{q} \cdot \vec{u}_{njp}|^2 \rangle$ est le facteur de Debye Waller de l'atome n de la molécule j. En développant la dernière exponentielle on obtient

$$I(\vec{q}) = \sum_{pp'} \exp i \vec{q} \cdot \vec{R}_{pp'} \sum_{\substack{jj' \\ nn'}} f_n e^{-M_{nj}} f_{n'} e^{-M_{n'j'}} \exp i \vec{q} \cdot (\vec{r}_j + \vec{r}_{nj} - \vec{r}_{j'} - \vec{r}_{n'j'})$$

$$\left[1 + \langle (\vec{q} \cdot \vec{u}_{njp}) (\vec{q} \cdot \vec{u}_{n'j'p'}) \rangle + \frac{1}{2} (\langle (\vec{q} \cdot \vec{u}_{njp}) (\vec{q} \cdot \vec{u}_{n'j'p'}) \rangle)^2 + \dots \right]$$

$$I(\vec{q}) = I_0(\vec{q}) + I_1(\vec{q}) + I_2(\vec{q}) \dots$$

Les différents termes correspondent aux diffusions aux différents ordres

a) à l'ordre zéro ; la double somme sur p et p' impose que $\vec{q} = \vec{B}$ un vecteur du réseau réciproque pour avoir une intensité non nulle. On obtient la diffraction de Bragg atténuée par le facteur de Debye Waller

$$I_0(\vec{q}) = \sum_{pp'} \exp i \vec{q} \cdot \vec{R}_{pp'} \left| \sum_j \exp i \vec{q} \cdot \vec{r}_j \sum_n f_n e^{-M_{nj}} \exp i \vec{q} \cdot \vec{r}_{nj} \right|^2$$

b) Les différents phonons contribuent indépendamment à la moyenne

$$\langle (\vec{q} \cdot \vec{u}_{njp}) (\vec{q} \cdot \vec{u}_{n'j'p'}) \rangle = \sum_{ik} \frac{1}{2} (\vec{q} \cdot \vec{a}_{inj}(\vec{k}))^* (\vec{q} \cdot \vec{a}_{in'j'}(\vec{k}))$$

$$\exp i \vec{k} \cdot (\vec{R}_{pp'} + \vec{r}_j - \vec{r}_{j'})$$

au premier ordre la double sommation impose $\vec{k} + \vec{q} = \vec{B}$
on obtient

$$I_1(\vec{q}) = \sum_{pp'} \exp i \vec{B} \cdot \vec{R}_{pp'} \sum_i \frac{E_i(\vec{k})}{N m \omega_i^2(\vec{k})} |F_i(\vec{q})|^2$$

où

$$F_i(\vec{q}) = \sum_j \exp i \vec{B} \cdot \vec{r}_j \sum_n f_n e^{-M_{nj}} (\vec{q} \cdot \vec{t}_{ij}(\vec{k}) + \vec{q} \cdot \vec{\theta}_{ij}(\vec{k}) \wedge \vec{r}_{nj}) \exp i \vec{q} \cdot \vec{r}_{nj}$$

joue le rôle d'un "facteur de structure".

c) Au deuxième ordre il vient

$$I_2(\vec{q}) = \sum_{pp'} \exp i \vec{q} \cdot \vec{R}_{pp'} \frac{1}{8} \sum_{\substack{jj' \\ nn'}} f_n e^{-M_{nj}} f_{n'} e^{-M_{n'j'}}$$

$$(\exp i \vec{q} \cdot (\vec{r}_j + \vec{r}_{nj} - \vec{r}_{j'} - \vec{r}_{n'j'})) \sum_{\substack{ik \\ i'k'}} (\vec{q} \cdot \vec{a}_{inj}(\vec{k}))^* (\vec{q} \cdot \vec{a}_{in'j'}(\vec{k}'))$$

$$(\vec{q} \cdot \vec{a}_{i'nj}(\vec{k}'))^* (\vec{q} \cdot \vec{a}_{i'n'j'}(\vec{k}')) \exp i(\vec{k} + \vec{k}') \cdot \vec{R}_{pp'} + \vec{r}_j - \vec{r}_{j'}$$

la double somme sur le réseau impose la condition $\vec{k} + \vec{k}' + \vec{q} = \vec{B}$
on obtient :

$$I_2(\vec{q}) = \sum_{pp'} \exp i \vec{B} \cdot \vec{R}_{pp'} \frac{1}{2} \sum_{ii'kk} \frac{E_i(\vec{k}) E_{i'}(\vec{k}')}{N^2 m^2 \omega_i^2(\vec{k}) \omega_{i'}^2(\vec{k}')} |F_{ii\vec{k}}(\vec{q})|^2$$

avec le "facteur de structure"

$$F_{ii\vec{k}}(\vec{q}) = \sum_j \exp i \vec{B} \cdot \vec{r}_j \sum_n f_n e^{-M_{nj}} (\vec{q} \cdot \vec{t}_{ij}(\vec{k}) + \vec{q} \cdot \vec{\theta}_{ij}(\vec{k}) \wedge \vec{r}_{nj})$$

$$(\vec{q} \cdot \vec{t}_{i'j}(\vec{k}') + \vec{q} \cdot \vec{\theta}_{i'j}(\vec{k}') \wedge \vec{r}_{nj}) \exp i \vec{q} \cdot \vec{r}_{nj}$$

d) Les intensités diffusées sont localisées sur les pics de la fonction $\sum_{pp'} \exp i \vec{B} \cdot \vec{R}_{pp'}$, qui compte tenu de la condition d'interférence et de la quantification des vecteurs d'ondes sont très serrés. On ne peut mesurer qu'une valeur moyenne ; un pic de la somme double moyenné sur le volume de l'espace réciproque correspondant à un vecteur d'onde permis vaut N^2 . On obtient les

intensités moyennes

$$J_1(\vec{q}) = N \sum_i \frac{E_i(\vec{k})}{m \omega_i^2(\vec{k})} |F_i(\vec{q})|^2$$

$$J_2(\vec{q}) = \frac{1}{2} \sum_{ii', \vec{k}} \frac{E_i(\vec{k}) E_{i'}(\vec{k}')}{m^2 \omega_i^2(\vec{k}) \omega_{i'}^2(\vec{k}')} |F_{ii', k}(\vec{q})|^2$$

$J_2(\vec{q})$ est proportionnelle à la taille du cristal par la somme sur les vecteurs d'onde permis qui sont aussi nombreux que les mailles du cristal.

e) Pour faciliter le calcul on exprime les termes qui ne dépendent d'une part que du phonon, d'autre part que de la molécule.

Le phonon intervient dans les facteurs de structure par les quantités de la forme

$$X_j = \vec{q} \cdot \vec{t}_{ij}(\vec{k}) \quad \vec{Y}_j = \vec{q}_\Lambda - i \vec{\theta}_{ij}(\vec{k})$$

Les molécules par les quantités

$$F_j = \sum_n f_n e^{-M_{nj}} \exp i \vec{q} \cdot \vec{r}_{nj} = \sum_n f_n e^{-M_{nj}} \cos \vec{q} \cdot \vec{r}_{nj}$$

$$\vec{G}_j = \frac{1}{i} \sum_n f_n e^{-M_{nj}} \vec{r}_{nj} \exp i \vec{q} \cdot \vec{r}_{nj} = \sum_n \vec{r}_{nj} \sin \vec{q} \cdot \vec{r}_{nj}$$

$$G_{xy}^i = \sum_n r_{nj}^x r_{nj}^y \exp i \vec{q} \cdot \vec{r}_{nj} = \sum_n r_{nj}^x r_{nj}^y \cos \vec{q} \cdot \vec{r}_{nj}$$

qui sont sa transformée de Fourier, son gradient et ses dérivées secondes.

On obtient les "facteurs de structure"

$$F_i(\vec{q}) = \sum_j \exp i \vec{B} \cdot \vec{r}_j (X_j F_j - \vec{Y}_j \vec{G}_j)$$

$$F_{ii,k}(\vec{q}) = \sum_j \exp i \vec{B} \cdot \vec{r}_j \left[x x' \mathcal{F}_j - (x' \vec{Y} + x \vec{Y}') \vec{g}_j - \sum_{x,y} y' y \mathcal{G}_{xy}^j \right]$$

ainsi sont mises en évidence les contributions des translations des rotations et de leur combinaisons pour $F_{ii,k}(\vec{q})$.

V) Calculs.

1) Le calcul du pouvoir diffusant en électrons par maille au premier ordre a été effectué pour les plans de l'espace réciproque correspondant aux clichés de rétigraphe⁽³⁾, c'est-à-dire les plans réciproque perpendiculaire à l'axe $\vec{b}$ de cote 1/2 et 3/2. Les résultats sont présentés sous forme de courbes de niveau à comparer directement aux clichés à la petite différence que pour le rétigraphe un facteur géométrique renforce le noircissement du film au centre et au bord.

Les phonons ont été calculés pour 30 points formant un réseau rectangulaire dans le plan $k_y = 1/2$ qui limite la première zone de Brillouin. Les figures II et III représentent cote à cote les clichés et les courbes de niveau calculées correspondantes.

2) Le pouvoir diffusant au second ordre n'a été calculé que dans les régions de l'espace réciproque qui ont été étudiées quantitativement au compteur. La zone de Brillouin a été partagée avec un pas de 1/4 ce qui représente 64 valeurs pour le vecteur d'onde ; le calcul des phonons n'étant nécessaire que pour 36 d'entre elles, les autres étant obtenus par symétrie.

Au centre de la zone de Brillouin, il faut éviter la divergence due aux fréquences nulles des modes acoustiques. Pour ceci on prend la moyenne de $\omega_1^2(\vec{k})$ sur une région de l'espace réciproque qui reproduit la zone de Brillouin dans une homothétie de rapport 1/4. Les $\omega_1^2(\vec{k})$ sont calculés au centre des faces qui limitent la petite zone, une première moyenne est faite en regroupant les vibrations dont les directions sont approximativement les mêmes que celles des modes acoustiques : $\vec{a}^*$, $\vec{b}$, $\vec{c}$.

Le tableau II donne les carrés des pulsations calculées en 10^{24} s^{-1} et les directions de vibration correspondantes

Tableau II

Vecteur d'onde	Direction de vibration			$\vec{a}^*$	$\vec{b}$	$\vec{c}$
1/8 0 0				7,0	4,5	1,8
0 1/8 0				6,4	13,1	1,8
0 0 1/8				10,9	1,8	1,5
1/8 0 -1/8				2,9	1,5	6,2
moyenne				6,8	5,2	2,8
$\overline{\omega^2}$				2,27	1,73	0,97

Ces trois valeurs moyennes sont prises comme les pulsations limites ω^2_{max} d'une distribution de Debye ; en faisant une seconde moyenne sur cette distribution on obtient $\overline{\omega^2} = \frac{1}{3} \omega^2_{\text{max}}$. Le choix de ces pulsations moyennes a une certaine importance car elles correspondent à des contributions importantes ; ces valeurs moyennes dépendent du pas de découpage de la zone de Brillouin.

Les résultats sont présentés sous forme de courbes de niveau de la diffusion totale, premier ordre, deuxième ordre et Compton. Il faut les comparer aux cartes semblables établies à partir des mesures (Figures IV et V).

3) Le calcul permet encore d'évaluer l'importance relative des diffusions du 1^{er} et 2^{ème} ordre. La figure VI montre un profil de variation de ces quantités ainsi que du carré du module de la transformée de Fourier de la maille, pour des régions où l'intensité de la diffusion varie considérablement. On peut constater que si on

s'éloigne du centre de l'espace réciproque la diffusion du deuxième ordre peut être plus importante que celle du premier, surtout si la diffusion totale est faible. On peut voir encore que la transformée de Fourier est maximum en même temps que la diffusion, mais elle ne reproduit pas les modulations causées par la périodicité du spectre de phonon dans l'espace réciproque.

VI) Mesures.

Il s'agit de mesurer l'intensité diffusée par le cristal pour des vecteurs de diffusion dont l'extrémité est située dans des plans réciproque perpendiculaire à l'axe $\vec{b}$ de cote demi-entière. Le cristal est orienté avec son axe $\vec{b}$ vertical confondu avec l'axe de goniomètre. Le compteur se déplace à la fois dans le plan horizontal et dans un plan vertical ; sa position est repérée par l'angle α de son axe avec le plan horizontal et l'angle θ de son plan vertical avec le faisceau direct. La position du vecteur de diffusion par rapport au cristal est défini par l'angle ϕ de la normale $\vec{c}^*$ au plan de clivage ($\vec{a}$, $\vec{b}$) avec le faisceau direct (Figure VII), les composantes de $\vec{q}$ sur les axes $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}^*$ sont

$$q_x = 1/\lambda (\cos \alpha \sin \theta \cos \phi + (1 - \cos \alpha \cos \theta) \sin \phi)$$

$$q_y = 1/\lambda \sin \alpha$$

$$q_z = 1/\lambda (\cos \alpha \sin \theta \sin \phi - (1 - \cos \alpha \cos \theta) \cos \phi)$$

On utilise un générateur Philips stabilisé, avec un monochromateur en fluorure de lithium à focalisation ponctuelle réglé pour la radiation $\text{Cu}_{K\alpha}$; un système de diaphragme limite la diffusion de l'air ; le détecteur est un compteur à scintillation avec un discriminateur d'amplitude pour éliminer la plus grande partie de l'harmonique $\lambda/2$.

Pour éviter de faire de nombreuses mesures du faisceau direct la diffusion a été mesurée de façon absolue une fois pour toute pour un vecteur $\vec{q}$ choisi dans une partie de l'espace réciproque où la diffusion est à peu près constante. L'intensité du faisceau direct est mesurée avec le même compteur après interposition de filtres en nickel calibré.

Une série de mesure se fait, le compteur fixe l'échantillon tournant de 1° en 1° , à la fin d'une série de mesure au moment de changer la position du compteur la diffusion au point de référence est contrôlée. L'ensemble générateur, monochromateur, compteur s'est révélé stable à 2%.

Chaque mesure correspond à l'intensité diffusée dans un petit volume de l'espace réciproque. La connaissance de ce volume est indispensable si on veut obtenir le pouvoir diffusant en un point de l'espace réciproque pour calculer des fréquences de phonons. Etant donné le caractère semi-quantitatif de la comparaison entre les mesures et les calculs il n'a pas été fait de correction pour tenir compte des divergences des faisceaux direct et diffusé. On peut néanmoins estimer les dimensions du petit volume réciproque exploré au cours et une mesure.

- a) la divergence du faisceau direct correspond dans l'espace réciproque à un élément de surface perpendiculaire au faisceau direct de hauteur $0,04 \text{ \AA}^{-1}$, de largeur $0,014 \text{ \AA}^{-1}$. (divergence verticale $3^\circ,5$, horizontale $1^\circ,3$), à titre de comparaison $|\vec{b}^*| = 0,165 \text{ \AA}^{-1}$
- b) la divergence due à l'ouverture du compteur correspond à un élément de surface perpendiculaire au rayon diffusé, de hauteur $0,0075 \text{ \AA}^{-1}$, de largeur $0,0057 \text{ \AA}^{-1}$
- c) le volume est constitué par la combinaison des 2 surfaces précédentes qui font entre elles un angle qui dépend de θ et α . Il faudrait ajouter la divergence causée par l'épaisseur de l'échantillon.

Une réduction de la divergence du faisceau direct permettrait une meilleure précision pour le vecteur $\vec{q}$, mais augmenterait la durée des mesures.

L'échantillon est une lame d'anthracène clivée suivant le plan $\vec{a}$, $\vec{b}$ d'épaisseur 1,22 mm correspondant à une absorption de 1,93 pour un faisceau normal. La forme de l'échantillon limite la zone accessible de l'espace réciproque; pour calculer facilement la correction d'absorption il faut que le faisceau incident et le faisceau diffusé respectivement, entre et sorte par les grandes faces de la lame; ce qui impose pratiquement $|\phi| \lesssim 60^\circ$ et $|\phi - \theta| \lesssim 60^\circ$, la figure VIII montre les régions accessibles pour le plan 3/2 soit par transmission, soit par réflexion, et les deux régions A et B choisies pour leur diffusion intense et riche en détail. Elles correspondent à des vecteurs de diffusion sensiblement perpendiculaires.

Les résultats sont présentés sous forme de courbes de niveau à comparer aux calculs (figures IV et V).

VII) Discussion.

De l'étude des figures IV, V et VI on peut tirer les conclusions suivantes :

1°) Les ordres de grandeur des diffusions calculées et mesurées sont en accord, ce qui signifie que les fréquences des phonons calculées ont le bon ordre de grandeur au moins pour les fréquences les plus basses responsables de la majeure partie de la diffusion.

2°) La figure IV et le profil de la figure VI montrent que les diffusions calculées et mesurées ont la même répartition, mais que la première est partout inférieure à la seconde. On peut essayer d'interpréter cette différence en évaluant la diminution des fréquences calculées qui permettrait de retrouver la diffusion mesurée, en tenant compte à la fois des différences de hauteur et de largeur on trouve qu'il faut diminuer les fréquences dans un rapport d'environ 1,35. Par exemple les modes de basse fréquence de vecteur d'onde $0, 1/2, 0$ en limite de zone verraient leurs fréquences passer de 27 et 37 cm^{-1} (8) à 20 et 27 cm^{-1} . A ce sujet on peut citer G.S. Pawley⁽²⁰⁾ qui a trouvé par le naphthalène par diffusion inélastique des neutrons des fréquences encore plus faibles de l'ordre de 10 cm^{-1} en limite de zone sur l'axe $\vec{b}^*$.

3°) La figure V montre une correspondance moins nette surtout dans la partie plus proche du centre de l'espace réciproque. On observe bien les deux maximum dans la partie inférieure gauche des figures.

L'étude quantitative confirme la validité du modèle de Kitaigorodsky pour une description moyenne du spectre de phonon, mais le modèle ne peut donner une description fine. On obtient des modes de fréquence anormalement basse pour des vibrations contenant une forte translation le long de l'axe c actives pour la diffusion dans la région A, mais les fréquences calculées ne sont pas suffisamment basses pour la diffusion observée.

CONCLUSION

La comparaison des cartes de diffusion montre un accord satisfaisant dans les limites qui permet d'espérer la simplicité du modèle. On peut calculer la diffusion des rayons X par les phonons pour un cristal organique à partir du modèle de Kitaigorodsky s'il ne contient que de l'hydrogène et du carbone, et si sa molécule est suffisamment rigide. Le modèle pourrait être perfectionné pour des

molécules comportant d'autres atomes en cherchant d'autres potentiels de paire, pour des molécules moins rigides, en tenant compte des degrés de liberté internes. Il paraît raisonnable d'utiliser ce genre de calcul pour mettre en évidence la diffusion supplémentaire que causeraient d'éventuels défauts et ainsi obtenir sur eux des informations intéressantes.

Liste de symboles et indices utilisés

$\vec{q}$	vecteur de diffusion
$\vec{k}$	vecteur d'onde d'un phonon
$\vec{T}_{ij}(\vec{k}), \vec{H}_{ij}(\vec{k})$	amplitude quadratique moyenne de translation et de rotation
$\vec{t}_{ij}(\vec{k}), \vec{\theta}_{ij}(\vec{k})$	mêmes quantités normées
$\vec{u}_{njp}$	déplacement de l'atome njp
$\vec{a}_{inh}(\vec{k})$	amplitude du déplacement de l'atome nj
$\vec{R}_p, \vec{r}_j, \vec{r}_{nj}$	positions de la maille, de la molécule dans la maille et de l'atome dans la molécule
$E_i(\vec{k}), \omega_i(\vec{k})$	énergie moyenne et pulsation du mode $i, \vec{k}$
N	nombre de mailles
m, m_j	masse de la maille et de la molécule j
$I_{j\alpha}$	moments d'inertie principaux de la molécule j
f_n	facteur de diffusion atomique
$e^{-M_{nj}}$	facteur de Debye Waller

Les indices suivants désignent :

i, i'	les modes des phonons de vecteur d'onde $\vec{k}$
p, p'	les mailles
j, j'	les molécules de la maille
n, n'	les atomes de la molécule
α, β, γ	les composantes sur les axes moléculaires
x, y, z	les composantes sur les axes cristallins $\vec{a} \vec{b} \vec{c}$

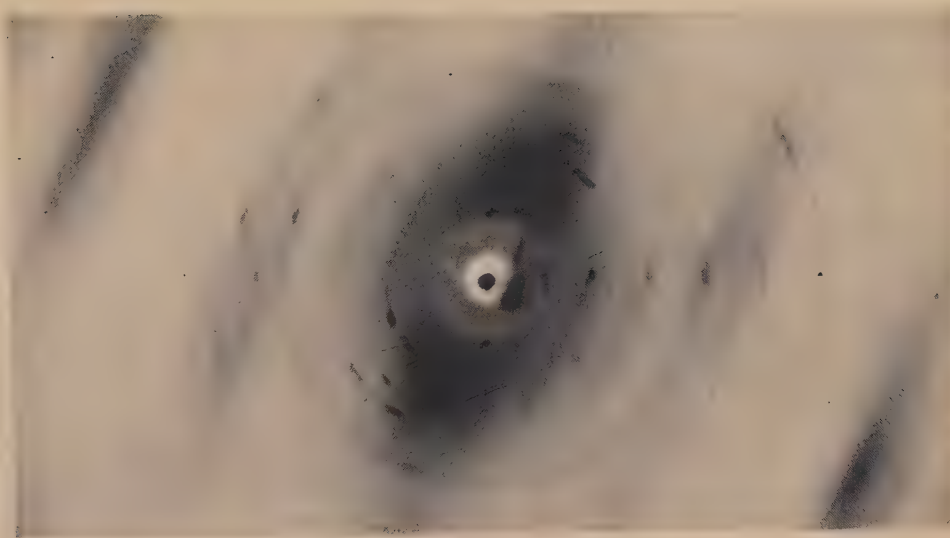
- 13 -

Bibliographie

1. J.L. et M. AMOROS, Molecular Crystals, their transforms and diffuse scattering, Wiley ed.
2. W.COCHRAN et G.S.PAWLEY, Proc.Roy.Soc. A280, 1, (1964)
3. G.DEPREZ, Thèse, Lille, (1969)
4. ANNAKA et J.L.AMOROS, Zeit.fur.Kristall, 114, 423, (1960)
5. E.SANDOR et W.A.WOOSTER, Brit.J.Appl.Phys. 14, 506, 515, (1963)
6. G.S.PAWLEY, Phys.Stat.Sol. 20, 347, (1967)
7. W.HOPPE, Zeit.fur.Kristallogr. 107, 406, (1956)
8. P.WEULERSSE, Bull.Soc.fr.Mineral.Cristallogr. 90, 517, (1967)
9. A.I.KITAIGORODSKY, J.Chim.Phys. 63, 6, (1966)
10. D.E.WILLIAMS, Jour.Chem.Phys. 45, 3770, (1966)
11. P.WEULERSSE, C.R.Acad.Sc.Paris 264, 327, (1967)
12. G.R.WILKINSON, cité par G.S.PAWLEY⁽⁶⁾
13. D.W.J.CRUICKSHANK, Acta Cryst. 9, 915, (1956)
14. A.BREE and R.A.KYDD, Jour.Chem.Phys. 48, 5319, (1968)
15. COLOMBO et J.P.MATHIEU, Bull.Soc.fr.Mineral.Cristallogr. 83, 250, (1960)
16. CHANTRY, ANDERSON et al, Spectrochem.Acta 21, 217, (1965)
17. B.WYNCKE, A.HADNI, D.CHANAL, E.DECAMPS, Ann.Phys. 2, 123, (1967)
18. P.WEULERSSE, C.R.Acad.Sc.Paris 268, série B, 1440, (1969)
19. P.WEULERSSE, à paraître Jour. de Physique
20. G.S.PAWLEY, Solid State Comm. 7, 385 (1969)

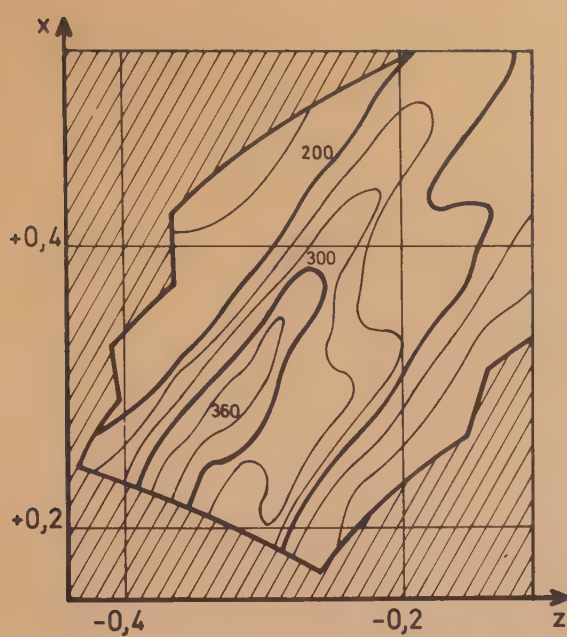
Figures

- Figure I : Structure du cristal d'anthracène, seuls les atomes de carbone sont représentés.
- Figure II : Cliché de rétigraphe, et carte du pouvoir diffusant au premier ordre et Compton pour le plan de cote $1/2$
- Figure III : Cliché de rétigraphe et carte du pouvoir diffusant au premier ordre et Compton pour le plan de cote $3/2$
- Figure IV : Cartes du pouvoir diffusant calculé et mesuré pour la région A.
- Figure V : Cartes du pouvoir diffusant calculé et mesuré pour la région B.
- Figure VI : Variations du pouvoir diffusant au premier et deuxième ordre, de la diffusion totale et de la transformée de Fourier de la maille dans la région A de l'espace réciproque.
- Figure VII : Géométrie d'une expérience montrant la relation entre les angles α , θ et ϕ et le vecteur de diffusion.
- Figure VIII : Régions accessibles de l'espace réciproque par transmission T, par réflexion R et les régions étudiées expérimentalement A et B.

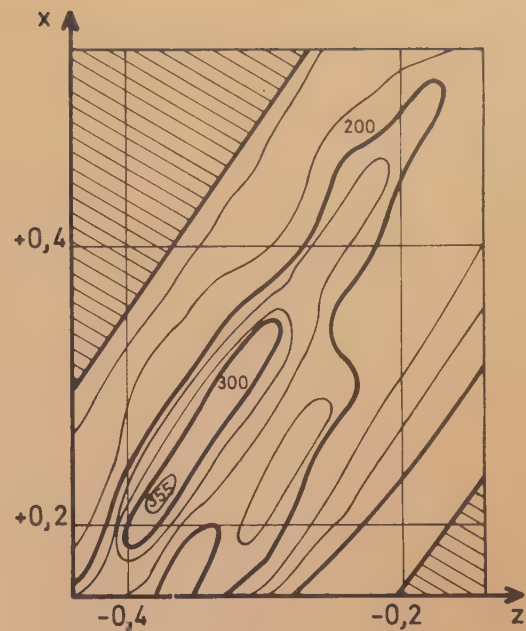


plan $1/2$

fig. II

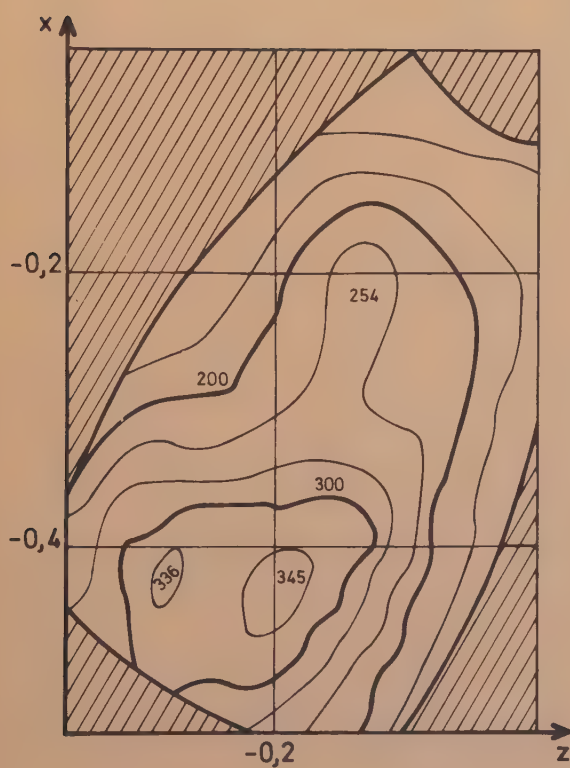


Pouvoir diffusant mesuré
en électrons par maille.

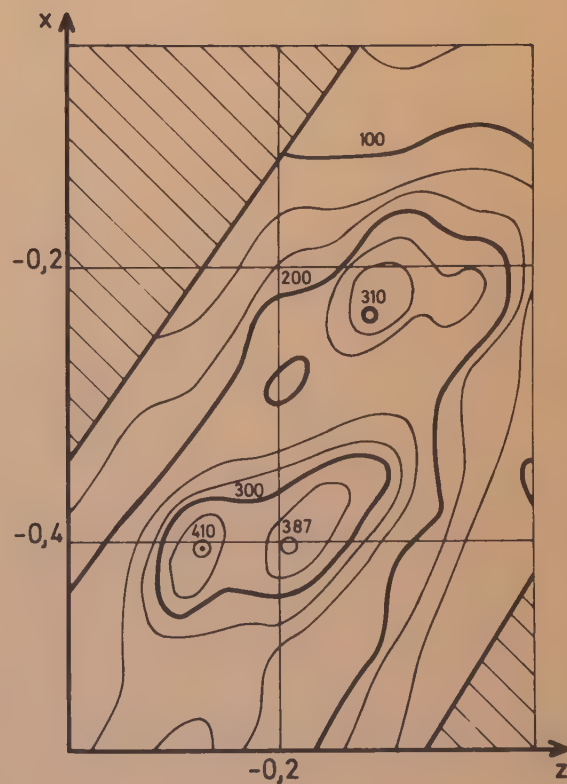


Pouvoir diffusant calculé.

fig. IV : Région A



Pouvoir diffusant mesuré
en électrons par maille.



Pouvoir diffusant calculé

fig. V : Région B

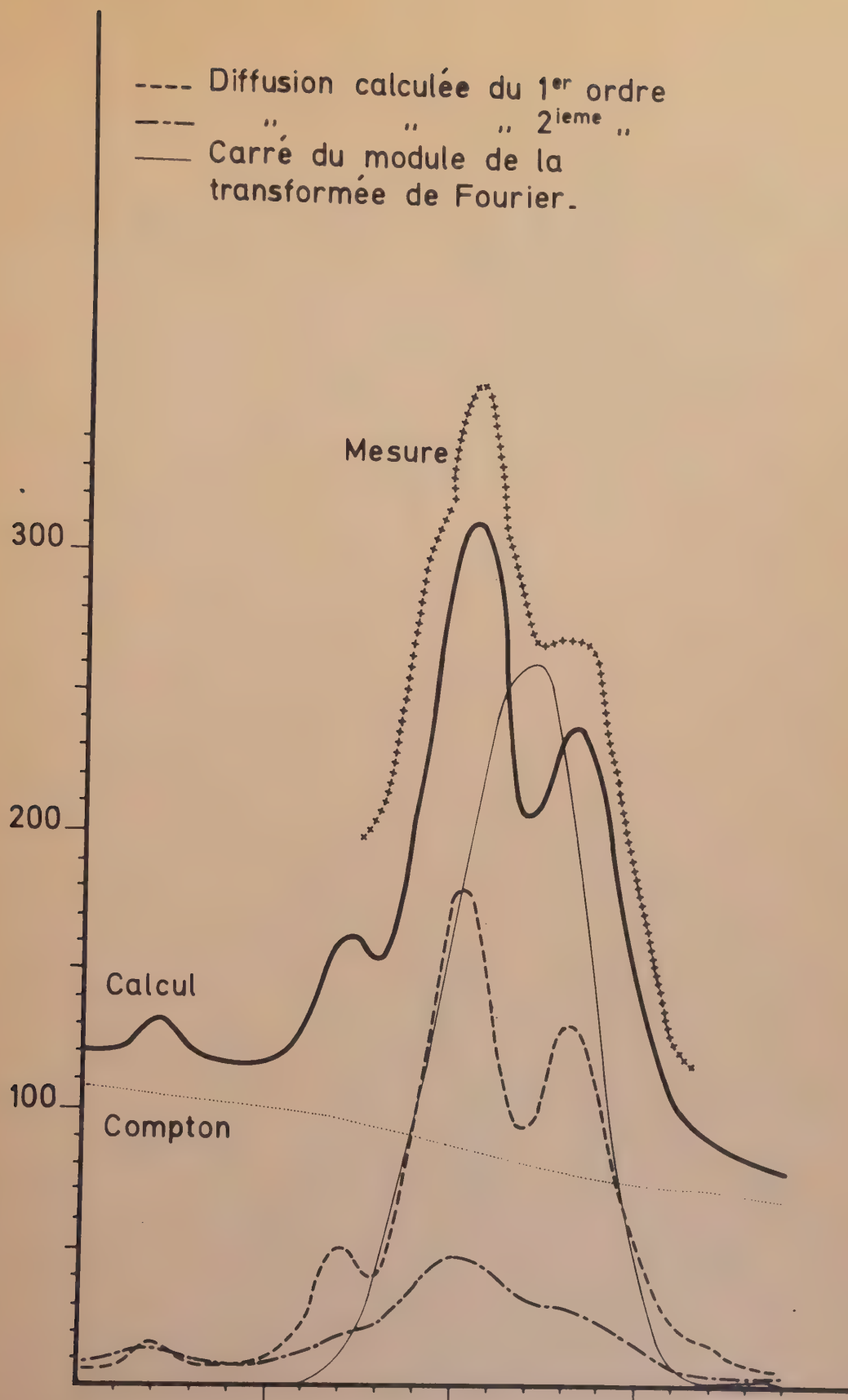


figure VI

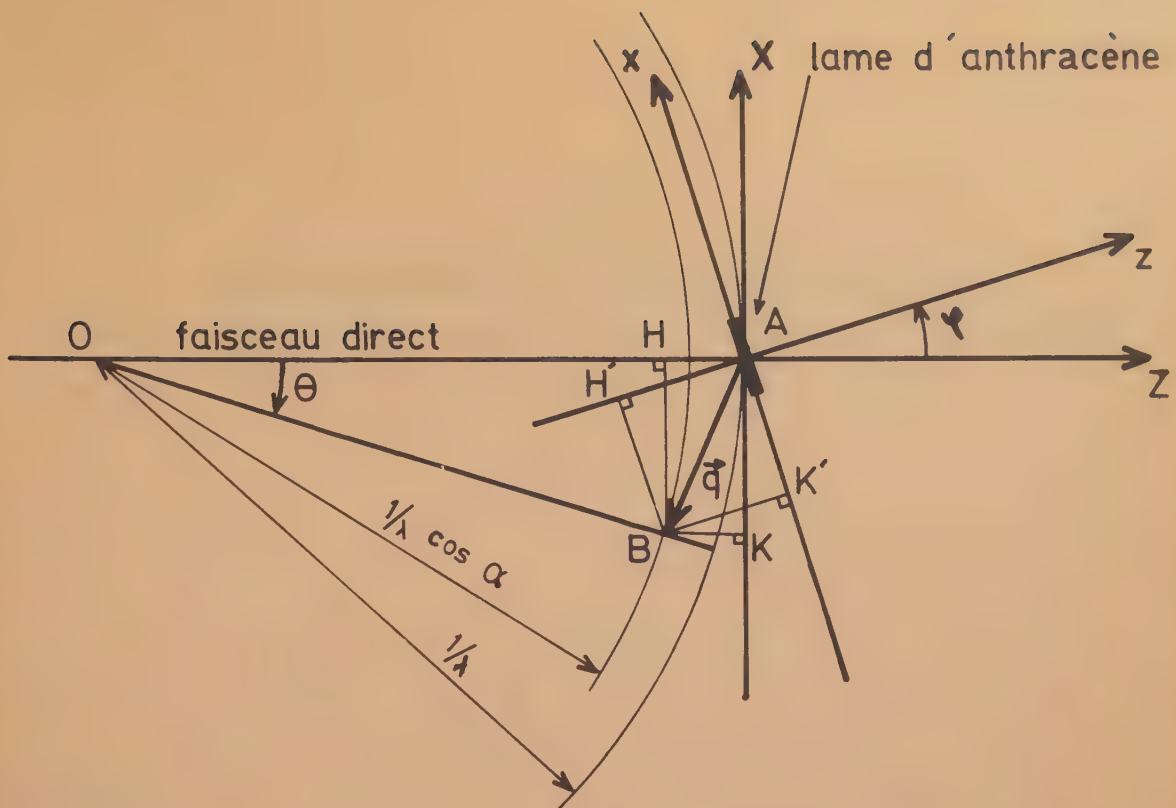
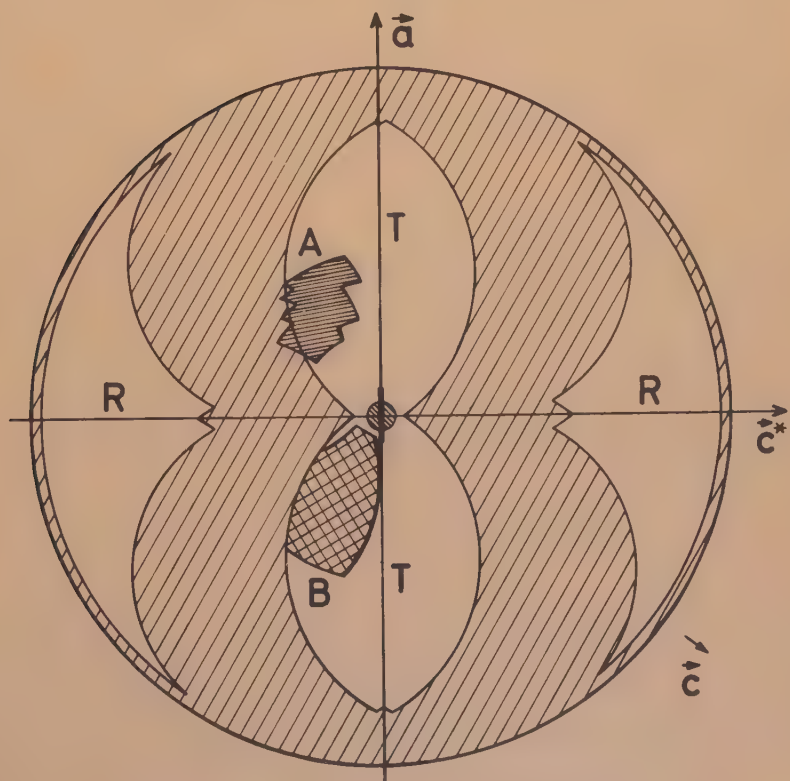


figure VII



REGION DE L'ESPACE RECIPROQUE ACCESSIBLE

figure VIII

Calcul des phonons du cristal d'anthracène dans
l'hypothèse des molécules rigides avec le potentiel de Kitaigorodsky

INTRODUCTION

Dans cette étude nous exposerons le calcul des fréquences et des directions de vibrations des phonons du cristal d'anthracène. Ce calcul est à la base de 4 des 5 articles qui constituent cette thèse.

Le calcul nécessite :

1°) une connaissance très précise de la structure du cristal, nous avons utilisé celle que donne D.W.J. Cruickshank⁽¹⁾.

2°) l'approximation des molécules rigides qui permet de séparer les mouvements des molécules les unes par rapport aux autres, des déformations des molécules, cette hypothèse est discutée en (E), sa validité est plus grande si on s'intéresse essentiellement aux modes de basse fréquence comme dans l'étude de la diffusion des rayons X. L'hypothèse des molécules rigides réduit le nombre des branches du spectre de phonons à 12, puisqu'il y a 2 molécules dans la maille susceptibles de subir des translations et des rotations.

3°) la connaissance des forces intermoléculaires. Nous adoptons le modèle de Kitaigorodsky⁽²⁾ qui décrit l'interaction entre 2 molécules d'un cristal par une somme de potentiels d'interaction entre les atomes d'une molécule et ceux de l'autre. La forme des potentiels proposés par Kitaigorodsky est :

$$V = - \frac{A}{r^6} + B \exp (-\alpha r)$$

Le premier terme, attractif correspond aux forces de Van der Waals; un potentiel de cette forme n'est valable que pour des atomes à symétrie sphérique ce qui n'est pas le cas, car les atomes sont tous liés par des liaisons covalentes, mais on espère qu'étant donné les différentes positions des atomes il se fait une moyenne qui est exprimée correctement par la forme de Kitaigorodsky.

Les coefficients adoptés sont :

Nature de la paire	A kcal/mole A^6	B kcal/mole	αA^{-1}
C...C	358	42.000	3,58
C...H	154	42.000	4,12
H...H	57	42.000	4,86

D'autres auteurs⁽³⁾ ont proposé des coefficients différents, les résultats obtenus sont très semblables si bien qu'il est impossible de dire quels coefficients sont les meilleurs. La simplicité du modèle ne permet pas d'espérer une description très fine du spectre de phonons. Nous n'avons pas cherché à modifier les coefficients de façon à obtenir pour les grandeurs accessibles expérimentalement (fréquences Raman, vitesses du son, constantes élastiques) un meilleur accord; car ceci serait à l'inverse de la théorie de Kitaigorodsky qui cherche à expliquer par les 9 coefficients de ses potentiels les propriétés de tous les cristaux organiques. De plus l'existence de plusieurs séries de coefficients donnant des résultats équivalents montrent que chacun de ces coefficients n'a pas de signification intrinsèque et que seul l'ensemble des 9 coefficients a une valeur (voir chapitre IV).

4°) de limiter les interactions aux molécules les plus voisines. On se limite aux 12 voisines, 001, 010, $1/2 \ 1/2 \ 1$, $1/2 \ -1/2 \ 1$, $1/2 \ 1/2 \ 0$, $1/2 \ -1/2 \ 0$ et leurs inverses. Le fait le plus marquant de la structure est que une extrémité de la molécule centrale se glisse entre les 3 molécules 001, $1/2 \ 1/2 \ 1$, $1/2 \ -1/2 \ 1$, ce qui permet de prévoir une grande facilité de déplacement suivant cette direction (c'est l'axe U de la molécule qui est peu incliné sur l'axe $\vec{C}$ du cristal).

5°) de se placer dans l'approximation harmonique. Notre calcul sera surtout valable à basse température, et nous n'obtiendrons aucune information sur le temps de vie des phonons.

I - EQUATIONS DU MOUVEMENT.

Pour décrire la position de la molécule j de la maille p il faut 6 variables, les 3 composantes $x_{jp\alpha}$ de la translation et les 3 composantes $\theta_{jp\alpha}$ de la rotation par rapport à la position d'équilibre; les indices α désignent 3 axes orthonormés, soit les axes d'inertie U, V, W de la molécule soit les axes du cristal parallèle à $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}^*$.

1°) Développement de l'énergie.

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{pp' \\ jj' \\ \alpha\alpha'}} \frac{\partial^2 u}{\partial x_{jp\alpha} \partial x_{j'p'\alpha'}} x_{jp\alpha} x_{j'p'\alpha'} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_{jp\alpha} \partial \theta_{j'p'\alpha'}} x_{jp\alpha} \theta_{j'p'\alpha'} \\ + \frac{\partial^2 u}{\partial \theta_{jp\alpha} \partial x_{j'p'\alpha'}} \theta_{jp\alpha} x_{j'p'\alpha'} + \frac{\partial^2 u}{\partial \theta_{jp\alpha} \partial \theta_{j'p'\alpha'}} \theta_{jp\alpha} \theta_{j'p'\alpha'}$$

On en déduit les équations du mouvement de la molécule jp qui sont :

$$m_j x_{jp\alpha} = - \frac{\partial u}{\partial x_{jp\alpha}} = - \sum_{\substack{p' \\ j' \\ \alpha'}} \frac{\partial^2 u}{\partial x_{jp\alpha} \partial x_{j'p'\alpha'}} x_{j'p'\alpha'} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_{jp\alpha} \partial \theta_{j'p'\alpha'}} \theta_{j'p'\alpha'} \quad \text{pour}$$

les forces.

$$I_{j\alpha} \theta_{jp\alpha} = - \frac{\partial u}{\partial \theta_{jp\alpha}} = - \sum_{\substack{p' \\ j' \\ \alpha'}} \frac{\partial^2 u}{\partial \theta_{jp\alpha} \partial x_{j'p'\alpha'}} x_{j'p'\alpha'} + \frac{\partial^2 u}{\partial \theta_{jp\alpha} \partial \theta_{j'p'\alpha'}} \theta_{j'p'\alpha'}$$

pour les couples (écrites pour les axes d'inertie moléculaires)

2°) Solutions en onde plane.

La périodicité du cristal permet de chercher des solutions en ondes planes

$$x_{jp\alpha} = X_{j\alpha} \exp \left[i(\omega t - \vec{k} \cdot (\vec{R}_p + \vec{r}_j)) \right]$$

$$\theta_{jp\alpha} = \theta_{j\alpha} \exp \left[i(\omega t - \vec{k} \cdot (\vec{R}_p + \vec{r}_j)) \right]$$

Une fois choisi le vecteur d'onde $\vec{k}$ le nombre de variables est réduit à 12. Les équations deviennent indépendantes de l'indice p, les termes de droite ne dépendent plus que de la position relative des molécules p_j et p'_j

$$m_j \omega^2 X_{j\alpha} = \sum_{\substack{p' \\ j' \\ \alpha'}} \frac{\partial^2 u}{\partial x_{jp\alpha} \partial x_{j'p'\alpha'}} X_{j'\alpha'} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_{jp\alpha} \partial \theta_{j'p'\alpha'}} \theta_{j'\alpha'} \exp i \vec{k} \cdot (\vec{r}_{pj} - \vec{r}_{p'j'})$$

$$I_{j\alpha} \omega^2 \theta_{j\alpha} = \sum_{\substack{p' \\ j' \\ \alpha'}} \frac{\partial^2 u}{\partial \theta_{jp\alpha} \partial x_{j'p'\alpha'}} X_{j'\alpha'} + \frac{\partial^2 u}{\partial \theta_{jp\alpha} \partial \theta_{j'p'\alpha'}} \theta_{j'\alpha'} \exp i \vec{k} \cdot (\vec{r}_{pj} - \vec{r}_{p'j'})$$

3°) le système d'équation linéaire obtenu est équivalent à l'équation matricielle

$$\omega^2 A X = B(\vec{k}) X$$

où X est le vecteur à 12 composantes $X_{j\alpha}$, $\theta_{j\alpha}$

A une matrice diagonale dans les axes moléculaires

$$A = \begin{pmatrix} m & & & & & & & & & & & \\ & m & & & & & & & & & & \\ & & m & & & & & & & & & \\ & & & I_\alpha & & & & & & & & \\ & & & I_\beta & & & & & & & & \\ & & & I_\gamma & & & & & & & & \\ & & & & m & & & & & & & \\ & & & & & m & & & & & & \\ & & & & & & m & & & & & \\ & & & & & & & I_\alpha & & & & \\ & & & & & & & I_\beta & & & & \\ & & & & & & & I_\gamma & & & & \end{pmatrix}$$

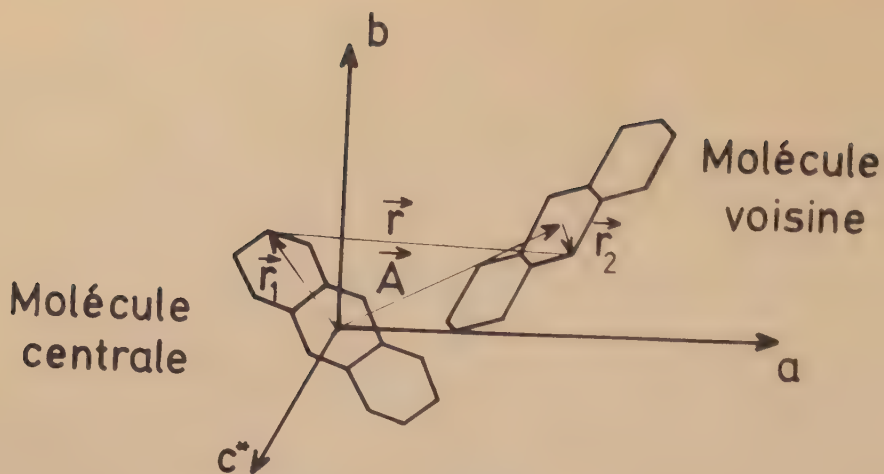
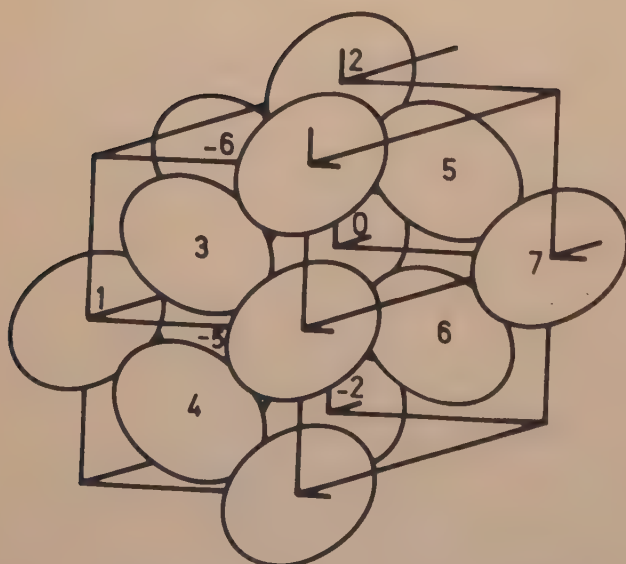


Fig.1

Positions des molécules voisines



Molécule	Position
0	0 0 0
1	0 0 1
2	0 1 0
3	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$
4	$\frac{1}{2} -\frac{1}{2} 1$
5	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$
6	$\frac{1}{2} -\frac{1}{2} 0$
7	1 0 0

Fig. 2

B une matrice hermitique d'éléments de la forme

$$\sum_{\substack{p, \\ j'}} \frac{\partial^2 u}{\partial x_{jp\alpha} \partial x_{j'p'\alpha'}} \exp i \vec{k} \cdot (\vec{r}_{pj} - \vec{r}_{p'j'})$$

Par le changement de variable $X'_{j\alpha} = \sqrt{m} X_{j\alpha}$ et $\theta'_{j\alpha} = \sqrt{I_{j\alpha}} \theta_{j\alpha}$ A devient unité et l'équation est une équation aux valeurs propres

$$\omega^2 X' = B'(\vec{k}) X'$$

Le problème devient la recherche des valeurs et vecteurs propres de B'.

Il reste à construire la matrice B ($\vec{k}$) en tenant compte des symétries du cristal.

II. CONSTRUCTION DE LA MATRICE B ($\vec{k}$).

Les éléments de B ($\vec{k}$) sont construits à partir des dérivées secondes de l'énergie potentielle, la première dérivation étant prise par rapport à un déplacement de la molécule centrale, la deuxième par rapport à un mouvement soit d'une molécule voisine, soit de la molécule centrale. Dans le modèle les énergies d'interaction sont additives il suffit d'ajouter les contributions des paires d'atomes; ces contributions ne dépendent que de la distance des 2 atomes.

Notations : Les 6 variables qui définissent la position sont : x, y, z, α, β, γ avec un indice 1 pour la molécule centrale, 2 pour l'autre.

On définit $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1 + \vec{A}$ joignant les deux atomes de la paire, $\vec{A}$ joignant les centres des molécules, $\vec{r}_1$ et $\vec{r}_2$ la position des atomes dans leur molécule. (Fig. 1)

Exprimons les variations de la distance r entre 2 atomes par ses dérivées $\frac{\partial r}{\partial x_1}$, $\frac{\partial r}{\partial x_2}$

Variation de r pour une translation de la molécule centrale : $\frac{\partial r}{\partial x_1}$

$$d\vec{A} = \begin{pmatrix} -dx_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = d\vec{r}, \quad d r = \frac{\vec{r} \cdot d\vec{r}}{r} = \frac{-r_x dx_1}{r}, \quad \frac{\partial r}{\partial x_1} = \frac{-r_x}{r}$$

r_x désignant la composante de $\vec{r}$ sur l'axe x.

Pour une translation de l'autre molécule, on a $\frac{\partial r}{\partial x_2} = \frac{r_x}{r}$

Variation de r pour une rotation de la molécule centrale : $\frac{\partial r}{\partial \alpha_1}$
rotation autour de l'axe x .

$$d\vec{\Omega} = \begin{pmatrix} d\alpha_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, d\vec{r} = -d\vec{r}_1 = -d\vec{\Omega} \wedge \vec{r}_1$$

$$dr = \frac{1}{r} (d\vec{\Omega} \cdot ((\vec{r}_2 - \vec{r}_1 + \vec{A}) \wedge \vec{r}_1)) = \frac{d\alpha_1}{r} (\vec{A} + \vec{r}_2 \wedge \vec{r}_1)_x$$

$$\frac{\partial r}{\partial \alpha_1} = \frac{[(\vec{A} + \vec{r}_2) \wedge \vec{r}_1]_x}{r} \quad \text{de même} \quad \frac{\partial r}{\partial \alpha_2} = \frac{[(\vec{A} - \vec{r}_1) \wedge \vec{r}_2]_x}{r}$$

On peut exprimer les contributions d'une paire d'atomes interagissant avec le potentiel $\phi(r)$

1°) à la force exercée sur la molécule centrale :

$$F_x = - \frac{\partial \phi(r)}{\partial x_1} = - \phi'(r) \frac{\partial r}{\partial x_1} = \frac{\phi'(r)}{r} r_x$$

2°) au couple

$$\Gamma_\alpha = - \frac{\partial \phi(r)}{\partial \alpha_1} = - \phi'(r) \frac{\partial r}{\partial \alpha_1} = - \frac{\phi'(r)}{r} [(\vec{A} + \vec{r}_2) \wedge \vec{r}_1]_x$$

On peut constater que la symétrie d'inversion impose une force totale nulle, si on somme sur toutes les paires; tandis que le couple n'est pas nécessairement nul; le terme $((\vec{A} + \vec{r}_2) \wedge \vec{r}_1)_x$ ne change pas de signe par inversion.

1°) Coefficients de couplage intermoléculaires.

Les dérivées secondes liant les déplacements de 2 molécules voisines constituent une matrice 6×6 , chaque éléments est obtenu en sommant sur toutes les paires d'atomes d'un couple de molécules les contributions des potentiels interatomiques. Les termes sont de la forme :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_1 \partial x_2} = \sum - \left(\frac{\phi''(r)}{r^2} - \frac{\phi'(r)}{r^3} \right) r_x^2 - \frac{\phi'(r)}{r} = \sum - \phi'' r_x^2 - \phi'$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_1 \partial y_2} = \sum - \phi'' r_x r_y$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_1 \partial \alpha_2} = \sum \phi'' r_x (\vec{A} - \vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2)_x, \frac{\partial^2 u}{\partial x_1 \partial \beta_2} = \sum \phi'' r_x (\vec{A} - \vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2)_y - \phi' r_{2z}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_1 \partial \gamma_2} = \sum \phi'' r_x (\vec{A} - \vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2)_z + \phi' r_{2y}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \alpha_1 \partial x_2} = \sum \phi'' r_x |(\vec{A} + \vec{r}_2) \wedge \vec{r}_1|_x, \frac{\partial^2 u}{\partial \alpha_1 \partial y_2} = \sum \phi'' r_y |(\vec{A} + \vec{r}_2) \wedge \vec{r}_1|_x + \phi' r_{1z}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \alpha_1 \partial z_2} = \sum \phi'' r_z |(\vec{A} + \vec{r}_2) \wedge \vec{r}_1|_x - \phi' r_{1y}, \frac{\partial^2 u}{\partial \alpha_1 \partial \alpha_2} = \sum - \phi'' |(\vec{A} + \vec{r}_2) \wedge \vec{r}_1|_x$$

$$|(\vec{A} - \vec{r}_1) \wedge \vec{r}_2|_x - \phi' (r_{1y} r_{2y} + r_{1z} r_{2z})$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \alpha_1 \partial \beta_2} = \sum - \phi'' |(\vec{A} + \vec{r}_2) \wedge \vec{r}_1|_x |(\vec{A} - \vec{r}_1) \wedge \vec{r}_2|_y + \phi' r_{1y} r_{2x}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \alpha_1 \partial \gamma_2} = \sum - \phi'' |(\vec{A} + \vec{r}_2) \wedge \vec{r}_1|_x |(\vec{A} - \vec{r}_1) \wedge \vec{r}_2|_z + \phi' r_{1z} r_{2x}$$

Les autres termes se déduisent par permutation circulaire. Ces 36 coefficients doivent être calculés pour les douzes molécules qui entourent une molécule centrale de type I (centrée en 0,0,0) et les douzes molécules qui entourent une molécule centrale de type II (centrée en 1/2, 1/2, 0), mais les symétries du cristal vont permettre de réduire le nombre des coefficients indépendants.

2°) Réduction du nombre des coefficients indépendants.

Le principe de la réduction est le suivant : une opération de symétrie laisse invariant le cristal donc son énergie, il suffit de connaître les règles de transformation des composantes du déplacement pour obtenir les règles de transformation des coefficients de la forme quadratique de l'énergie. Les opérations du groupe spatial de l'anthracène sont décrites en (D). Chaque molécule est désignée par un indice suivant sa position par rapport à la molécule centrale, le type d'une molécule dépend de celui de la molécule centrale, la molécule 1 est par exemple du même type que la molécule centrale 0 (voir figure 2).

On désigne par $\Phi_I(a,b)$ la matrice des coefficients liant les molécules a et b quand la molécule centrale est de type I, l'effet des symétries se traduit par une relation entre 2 matrices.

A) Effets des opérations de symétrie.

a) Une translation conserve les coefficients

$$\Phi_I(0,5) = \Phi_I(1,4) \quad \text{ou} \quad \Phi_I(0,-1) = \Phi_I(1,0)$$

b) un échange des 2 molécules correspond à une transposition du tableau.

$$\Phi_I(a,b) = \tilde{\Phi}_I(b,a)$$

c) une inversion conserve les composantes de rotation et change de signe les composantes de translation, les 6 composantes sont transformées par la matrice I

$$I = \begin{pmatrix} -1 & & & & & \\ & -1 & & & & \\ & & -1 & & & \\ & & & +1 & & \\ & & & & +1 & \\ & & & & & +1 \end{pmatrix} = I^{-1}$$

La matrice Φ est transformée $\Phi_T(a,b) = I^{-1} \Phi_I(-a, -b) I$, les coefficients mixtes couplant des déplacements de types différents changent de signe le tableau est modifié de la manière suivante :

+	+	+	-	-	-
+	+	+	-	-	-
+	+	+	-	-	-
-	-	-	+	+	+
-	-	-	+	+	+

d) une rotation hélicoïdale transforme les composantes par la matrice

$$\begin{pmatrix} -1 & & & & \\ & +1 & & & \\ & & -1 & & \\ & & & -1 & \\ & & & & +1 \\ & & & & & -1 \end{pmatrix} \text{ et par exemple le couple } (0,6) \text{ devient } (5,0); \text{ on a } \phi(0,6) = R^{-1} \phi(5,0) R$$

le tableau se transforme

$$\begin{array}{cccccc} + & - & + & + & - & + \\ - & + & - & - & + & - \\ + & - & + & + & - & + \\ + & - & + & + & - & + \\ - & + & - & - & + & - \\ + & - & + & + & - & + \end{array}$$

e) une symétrie avec glissement, les composantes sont transformées par S

$$S = S^{-1} = \begin{pmatrix} & +1 & & & & \\ & & -1 & & & \\ & & & +1 & & \\ & & & & -1 & \\ & & & & & +1 \\ & & & & & & -1 \end{pmatrix} \text{ par exemple le couple } (0,6) \text{ devient } (5,7)$$

On a $\phi_I(0,6) = S^{-1} \phi_I(5,7) S$ et le tableau devient :

$$\begin{array}{cccccc} + & - & + & - & + & - \\ - & + & - & + & - & + \\ + & - & + & - & + & - \\ - & + & - & + & - & + \\ + & - & + & - & + & - \\ - & + & - & + & - & + \end{array}$$

B) Relations entre les matrices correspondant à des couples distincts.

a) Si les deux molécules sont de même type, l'échange est équivalent à une inversion

$\phi_I(0, -1) = I^{-1} \phi_I(0,1) I = \phi_I(1,0) = \tilde{\phi}_I(0,1)$ la transposition produit le même effet que l'inversion, donc est symétrique pour les parties translation-translation et rotation-rotation et antisymétrique pour les coefficients mixtes.

b) On peut établir des relations entre $\phi_I(0,6)$ et $\phi_I(0,5)$, $\phi_I(0,3)$ et $\phi_I(0,4)$

par exemple :

$$\Phi_I(0,3) = R^{-1} \Phi_I(5,-1) \quad R = R^{-1} \Phi_I(4,0) \quad R = R^{-1} \tilde{\Phi}_I(0,4) \quad R.$$

pour obtenir ces relations on utilise une suite d'opérations de symétrie qui permet de passer d'un couple à l'autre.

c) Les coefficients pour une molécule centrale de type II se déduisent des coefficients pour une molécule centrale de type I par exemple :

$$\Phi_I(0,5) = \tilde{\Phi}_I(5,0) = \tilde{\Phi}_{II}(0,-5) = I^{-1} \tilde{\Phi}_{II}(0,5) \quad I$$

d) le nombre des coefficients indépendants se réduit à 21 pour $\Phi(0,1)$, 21 pour $\Phi(0,2)$, 33 pour $\Phi(0,3)$ et $\Phi(0,4)$ et 33 pour $\Phi(0,5)$ et $\Phi(0,6)$ soit 108 coefficients.

e) Pour construire la matrice $B(\vec{k})$ il faut encore les dérivées secondes $\Phi(0,0)$ par rapport à deux déplacements de la molécule centrale ce qui donne encore 21 coefficients, mais il faut aussi tenir compte des relations d'invariance par une translation ou une rotation d'ensemble.

C) Le calcul des éléments de $\Phi(0,0)$ se fait comme le calcul de coefficients précédents mais la somme est étendue à tous les atomes de toutes les molécules voisines, les termes à sommer sont différents, sauf pour les translations car la translation de la molécule voisine est équivalente à une translation opposée de la molécule centrale.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x_1 \partial x_1} = \sum_{\substack{12 \\ \text{molécules}}} - \frac{\partial^2 u}{\partial x_1 \partial x_2} \quad \text{ce qui signifie qu'une déplacement}$$

d'ensemble des 13 molécules ne crée pas de force sur la molécule centrale.
Le même raisonnement tient pour les termes :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \alpha_1 \partial x_1} = \sum_{\substack{12 \\ \text{molécules}}} - \frac{\partial^2 u}{\partial \alpha_1 \partial x_2} \quad \text{ce qui signifie que le couple sur}$$

la molécule centrale ne varie pas dans une translation d'ensemble, d'ailleurs la symétrie impose $\frac{\partial^2 u}{\partial \alpha_1 \partial x_1} = 0$

Pour les termes couplant les rotations les contributions sont :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \alpha_1^2} = \sum \phi'' |(\vec{A} + \vec{r}_2)_\Lambda \vec{r}_1|_x^2 + \phi' (\vec{A} + \vec{r}_2)_y r_{1y} + (\vec{A} + \vec{r}_2)_z r_{1z}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \alpha_1 \partial \beta_1} = \sum \phi'' |(\vec{A} + \vec{r}_2)_\Lambda \vec{r}_1|_x |(\vec{A} + \vec{r}_2)_\Lambda \vec{r}_1|_y - \phi' (\vec{A} + \vec{r}_2)_y r_{1x}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \beta_1 \partial \alpha_1} = \sum \phi'' |(\vec{A} + \vec{r}_2)_\Lambda \vec{r}_1|_x |(\vec{A} + \vec{r}_2)_\Lambda \vec{r}_1|_y - \phi' (\vec{A} + \vec{r}_2)_x r_{1y}$$

Ces deux expressions doivent être égales et elles ne le sont que si

$\sum \phi' (\vec{A} + \vec{r}_2)_y r_{1x} = \sum \phi' (\vec{A} + \vec{r}_2)_x r_{1y}$, c'est à dire si $\Gamma_z = 0$, le couple doit être nul, ceci vient du fait que les rotations α, β, γ ne commutent pas.

D) Invariance par rotation d'ensemble.

Une rotation d'ensemble est décrite par une rotation de chaque molécule autour de son centre, plus une translation correspondant à la rotation du centre des molécules autour de la molécule centrale. Au cours d'un tel déplacement on peut calculer la variation de force ou de couple sur la molécule centrale, les coefficients de couplage étant au signe près les dérivées de la force et du couple. La force étant toujours nulle sa variation l'est aussi; si le couple n'est pas nul et si l'ensemble est bien invariant on trouve une variation des composantes qui décrit simplement la rotation du couple, par exemple :

$$\frac{d \Gamma_y}{d \alpha} = - \Gamma_z \text{ pour une rotation autour de l'axe } x.$$

Pour récapituler le nombre de coefficients indépendants nous avons introduit avec $\phi(0,0)$ 6 coefficients de translation qui sont déterminés par les conditions d'invariance par translation et 6 coefficients de rotation liés par 9 relations (3 composantes du couple pour chaque rotation élémentaire) aux autres coefficients, il reste donc 105 coefficients indépendants.

3°) Calculs des coefficients de couplage.

Les coefficients sont calculés pour 6 molécules voisines pour une molécule centrale de type I puis de type II, on constate en utilisant les coordonnées atomiques de D.W.J. Cruickshank que $\frac{\partial^2 u}{\partial \alpha_1 \partial \beta_1}$ et $\frac{\partial^2 u}{\partial \beta_1 \partial \alpha_1}$ différent ce qui signifie que la molécule centrale n'est pas en équilibre. Pour lever cette difficulté on peut soit symétriser les coefficients en faisant une moyenne, soit faire tourner les molécules pour les amener à une position d'équilibre, soit modifier les coefficients de Kitaigorodsky.

Parmi ces trois possibilités la première est la plus facile à utiliser elle nous amène à employer un ensemble de coefficients qui ne satisfont pas à la relation d'invariance par rotation mais qui donnent une matrice $B(\vec{k})$ hermitique. L'absence d'invariance par rotation d'ensemble n'a pas de conséquences dramatiques pour le calcul des phonons. Nous utiliserons ce procédé, mais on peut néanmoins montrer que les deux autres plus satisfaisants vis à vis du problème de dynamique ne sont pas meilleurs. Nous nous sommes déjà opposés à une modification des coefficients de Kitaigorodsky pour obtenir un meilleur accord avec l'expérience, leur justification étant indépendante de notre problème, il n'y a pas lieu de revenir sur ce point.

Enfin on peut estimer la rotation qu'il faudrait donner aux molécules pour les placer dans une situation d'équilibre. On connaît le couple par les différences

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \alpha_1 \partial \beta_1} - \frac{\partial^2 u}{\partial \beta_1 \partial \alpha_1} = -\Gamma_z$$

et ses dérivées par rapport aux rotations des molécules

$$\frac{\partial \Gamma_z}{\partial \alpha} = - \frac{\partial^2 u}{\partial \gamma_1 \partial \alpha}$$

En écrivant que la variation du couple causée par une rotation (α, β, γ) des molécules de type I et $(-\alpha, \beta, -\gamma)$ des molécules de type II (il faut conserver le groupe d'espace) compense le couple résiduel, on obtient un système d'équations linéaires à 3 inconnues.

On obtient	$\alpha = 0,064$
	$\beta = -0,073$
	$\gamma = 0,14$

ce qui fait une rotation totale d'environ $9^{\circ}5$. Cette valeur doit être surestimée car pour des rotations de cette importance l'approximation harmonique n'est plus valable. On obtient néanmoins un ordre de grandeur incompatible avec la précision de la structure de Cruickshank. Ceci nous amène donc à utiliser les coefficients de Kitaigorodsky et la structure expérimentale, en prenant la précaution de symétriser les coefficients de $\phi(0,0)$; précaution à peine nécessaire le calcul effectué à la machine donnant les mêmes résultats à 1 % près, avec les coefficients symétriques ou non.

Le tableau I donne les coefficients de couplage intermoléculaires pour une molécule centrale de type I, en kcal $\text{\AA}^{-2}$ /mole, kcal $\text{\AA}^{-1}$ rad $^{-1}$ /mole et kcal rad $^{-2}$ /mole suivant les cas.

4°) Construction de la matrice $B(\vec{k})$.

La matrice $B(\vec{k})$ possède 12 lignes et 12 colonnes ; on utilise les variables $X_{j\alpha}$ et $\theta_{j\alpha}$ dans l'ordre suivant $X_{I_1} X_{I_2} X_{I_3} \theta_{I_1} \theta_{I_2} \theta_{I_3}$ pour les translations et rotations des molécules de type I, $X_{II_1} \theta_{II_2}$ pour les translations et rotations des molécules de type II. On peut écrire $B(\vec{k})$ sous forme de 4 tableaux 6×6 :

C	D
E	F

C couplant les mouvements des molécules de type I entre eux, F les mouvements des molécules de type II, D et E les mouvements des molécules de type I avec ceux des molécules de type II. Les éléments de C s'expriment à partir des éléments de $\Phi_I(0, i)$ avec $i = -2, \dots, +2$, par exemple.

$$B_{X_{I_1} X_{I_1}} = \sum_{i=-2, \dots, +2} \frac{\partial^2 U_{Ii}}{\partial x_1 \partial x_2} \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{r}_i) + \sum_{i=1,2} \frac{\partial^2 U_{I0}}{\partial x_1 \partial x_1} \cos \vec{k} \cdot \vec{r}_i + \frac{\partial^2 U_{I0}}{\partial x_1 \partial x_1}$$

Tableau I

Coefficients de couplage intermoléculaires (Kitaigorodsky)

Molécule 1						Molécule 2					
- 5,5	2,6	3,9	12,1	12,6	8,2	- 2,7	3,7	- 2,2	6,5	- 0,1	- 7,0
2,6	- 1,4	- 2,0	- 6,5	- 5,9	- 4,7	3,7	- 5,6	3,1	- 9,2	0,0	11,4
3,9	- 2,0	- 2,4	- 8,8	-10,1	- 6,2	- 2,2	3,1	- 1,9	4,6	- 0,3	- 6,5
-12,1	6,5	8,8	29,5	29,2	18,1	- 6,5	9,2	- 4,6	3,8	-12,1	-25,2
-12,6	5,9	10,1	29,2	24,2	22,2	0,1	0,0	0,3	-12,1	-14,8	- 8,2
- 8,2	4,7	6,2	18,1	22,2	7,4	7,0	-11,4	6,5	-25,2	- 8,2	14,8
Molécule 3						Molécule 4					
- 1,2	1,0	- 1,5	2,7	7,1	2,0	- 1,2	- 1,0	- 1,5	- 1,8	6,8	- 3,6
1,0	- 2,0	2,6	- 2,6	- 6,1	- 2,5	- 1,0	- 2,0	- 2,6	- 7,6	8,3	- 4,7
- 1,5	2,6	- 3,9	3,0	9,2	3,5	- 1,5	- 2,6	- 3,9	- 9,3	13,0	- 6,6
- 1,8	7,6	- 9,3	7,1	12,6	6,4	2,7	2,6	3,0	7,1	-14,3	8,1
- 6,8	8,3	-13,0	14,3	40,9	13,1	- 7,1	- 6,1	- 9,2	-12,6	40,9	-21,1
- 3,6	4,7	- 6,6	8,1	21,1	7,6	2,0	2,5	3,5	6,4	-13,1	7,6
Molécule 5						Molécule 6					
-15,6	- 9,2	- 6,6	- 5,5	- 1,8	12,0	-15,6	9,2	- 6,6	-25,5	-26,3	20,2
- 9,2	- 6,7	- 4,5	- 4,5	- 1,3	12,2	9,2	- 6,7	4,5	17,8	17,9	-11,2
- 6,6	- 4,5	- 4,1	- 0,9	- 5,3	6,8	- 6,6	4,5	- 4,1	-13,7	-12,5	7,6
-25,5	-17,8	-13,7	-11,5	- 8,2	26,8	- 5,5	4,5	- 0,9	-11,5	-14,4	1,6
26,3	17,9	12,5	14,4	- 9,2	-22,3	1,8	- 1,3	5,3	8,2	- 9,2	- 3,8
20,2	11,2	7,6	1,6	3,8	- 7,0	12,0	-12,2	6,8	26,8	22,3	- 7,0
Molécule 0											
83,6	-12,6	29,2	0	0	0						
-12,6	49,0	- 2,2	0	0	0						
29,2	- 2,2	41,0	0	0	0						
0	0	0	318,0	3,0	- 1,6						
0	0	0	3,0	437,0	134,8						
0	0	0	- 1,6	134,8	218,8						

où $\vec{r}_i$ est la position du centre de gravité de la molécule i par rapport à la molécule centrale, à l'équilibre.

$B_{X_{I_1} X_{I_1}}$ est réel grâce à la symétrie d'inversion.

$$B_{X_{I_1} \theta_{I_1}} = \sum_{i=\pm 1, \pm 2} \frac{\partial^2 U_{Ii}}{\partial x_1 \partial \alpha_2} \exp -i \vec{k} \cdot \vec{r}_i = \sum_{i=1, 2} -2i \frac{\partial^2 U_{Ii}}{\partial x_1 \partial \alpha_2} \sin \vec{k} \cdot \vec{r}_i$$

$B_{X_{I_1} \theta_{I_1}}$ est imaginaire pour la même raison.

De même les éléments de D sont constitués à partir des éléments de $\phi_I(0, i)$ avec $i = \pm 6 \dots \pm 3$, ceux de E à partir des éléments de $\phi_{II}(0, i)$ avec $i = \pm 6 \dots \pm 3$, ceux de F à partir des éléments de $\phi_{III}(0, i)$ $i = \pm 2, \pm 1, 0$. La matrice $B(\vec{k})$ est hermitique, ses éléments sont réels, sauf ceux qui couplent des translations aux rotations qui sont imaginaires ; en utilisant les variables $X_{j\alpha}$ et $-i \theta_{j\alpha}$, on obtient une matrice réelle symétrique.

La forme de $B(\vec{k})$ permet de retrouver pour certaines valeurs de $\vec{k}$ la séparation des variables prévue dans l'étude des symétries (D). Par exemple pour les phonons de vecteurs d'onde

$$\begin{aligned} \vec{k} &= 0, 0, 0 \\ &0, 0, 1/2 \\ &1/2, 1/2, 0 \\ &- 1/2, 1/2, 1/2 \end{aligned}$$

les $\sin \vec{k} \cdot \vec{r}_i$ sont tous nuls, les termes couplant translations et rotations sont nuls, donc les mouvements de translation et de rotation se séparent.

$$\begin{aligned} \text{pour } \vec{k} &= 0, 1/2, 0 \\ &0, 1/2, 1/2 \\ &1/2, 0, 0 \\ &- 1/2, 0, 1/2 \end{aligned}$$

$\vec{k} \cdot \vec{r}_i$ vaut zéro ou $\frac{\pi}{2}$, $B(\vec{k})$ a l'aspect suivant

	0	0	
0			0
0			0
	0	0	

Les translations d'une molécule sont couplées avec les rotations de l'autre. En fait, les modes que l'on peut obtenir de la sorte sont dégénérés deux à deux et on peut obtenir par des combinaisons linéaires des solutions qui mélangent les 4 mouvements.

La résolution du problème de dynamique demande d'exprimer $B(\vec{k})$ dans les axes moléculaires et d'introduire les variables réduites X' et Θ' du paragraphe I. Le calcul de $B(\vec{k})$, sa transformation dans les axes moléculaires, le calcul des vecteurs et des valeurs propres ont été réalisés sur l'UNIVAC 1108 du centre de calcul de la faculté des Sciences d'Orsay. Les vecteurs propres sont exprimés avec la condition de normalisation (dans les axes moléculaires)

$$\sum_j m_j |X_{j\alpha}|^2 + I_\alpha |\Theta_{j\alpha}|^2 = m$$

où m est la masse de la maille.

III - RESULTATS.

La connaissance des fréquences et des directions de vibration des phonons obtenus à partir des valeurs et des vecteurs propres de $B(\vec{k})$ permet d'obtenir certaines grandeurs physiques accessibles expérimentalement.

1°) pour $\vec{k} = 0$, on obtient 6 fréquences de rotation qu'on identifie aux 6 fréquences Raman externes, observées par Colombo et J. P. Mathieu⁽⁴⁾; la connaissance des axes de rotation permet de prévoir la polarisation de la lumière diffusée (A).

On obtient aussi 3 fréquences de translation, susceptibles de donner de l'absorption infrarouge, dont l'identification expérimentale est plus délicate (C).

2°) On peut obtenir les courbes de dispersion et calculer les vitesses du son.

La figure 3 montre les courbes de dispersion pour un vecteur d'onde dirigé suivant l'axe $\vec{b}^*$. On voit les 12 branches, pour $\vec{k} = 0$ la théorie des groupes (D) prévoit 3 modes de chacune des représentations irréductibles du groupe ponctuel C_{2h} , les modes de pure rotation sont A_g et B_g , ceux de pure translation sont A_u et B_u . Le long de l'axe $\vec{b}^*$ il n'y a plus que deux types A et B, les modes A_g et A_u se mélangent pour donner 6 branches A qui ne peuvent se couper entre elles les modes B_g et B_u donnent les 6 branches B qui ne peuvent se couper entre elles mais qui peuvent couper les branches A. En limite de zone la dégénérescence prévue rapproche une branche A et une branche B. On peut à partir des courbes de dispersion obtenir les vitesses du son et comparer aux résultats expérimentaux⁽⁵⁾,⁽⁶⁾. Nous utiliserons la référence⁽⁶⁾ parce qu'elle définit de façon plus précise les conditions expérimentales. Les vitesses du son ont été mesurées pour des directions de propagation et de polarisation parallèles aux axes $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ ou faisant un angle de 45° avec ces axes. Notre calcul permet d'obtenir

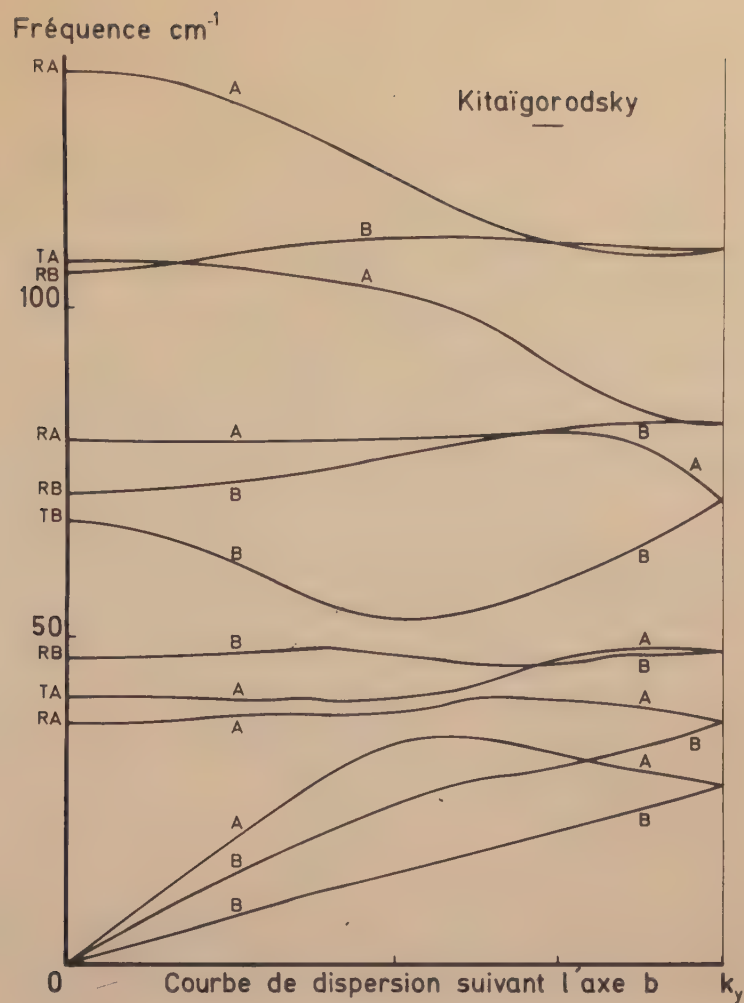
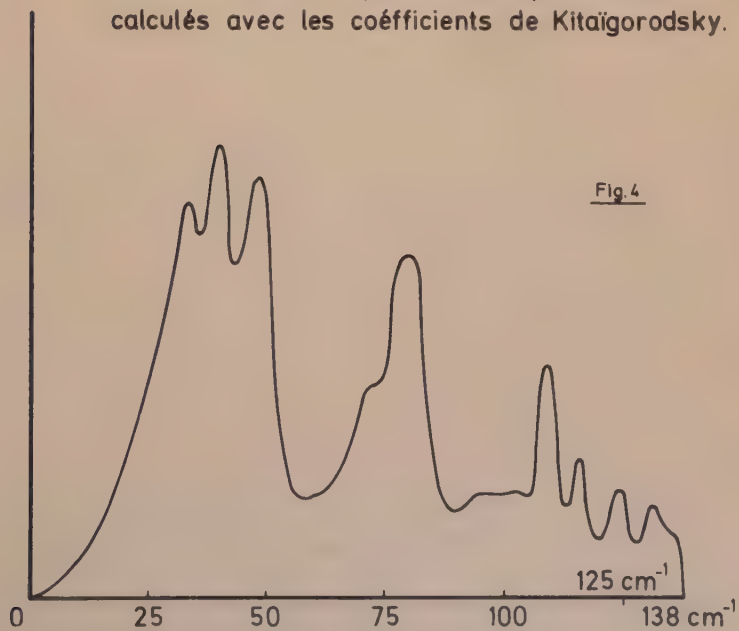


Fig. 3

Distribution des fréquences des phonons
calculés avec les coefficients de Kitaigorodsky.

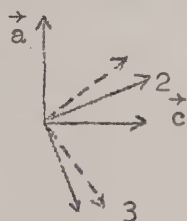


la vitesse du son pour n'importe quelle direction de propagation, mais les directions de polarisation sont imposées par la structure, il n'y a aucune raison d'avoir des ondes purement longitudinales ou purement transverses. La direction de vibration imposée ne correspond pas à un mode pur dans le cristal, pour la majorité des cas ; ainsi on s'attendrait à voir exciter simultanément plusieurs modes se propageant à des vitesses différentes ; les expérimentateurs n'en observant qu'un, l'autre doit être moins excité ou plus amorti. Nous attribuerons la vitesse au mode dont la polarisation fait l'angle le plus faible avec la vibration du quartz excitateur.

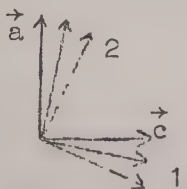
La symétrie impose des directions de polarisation parallèles ou perpendiculaires à l'axe $\vec{b}$ si $\vec{k}$ est aussi parallèle ou perpendiculaire à cet axe. Parmi les mesures certaines correspondent à des modes purs, la comparaison avec le calcul est immédiate.

Direction de propagation	Direction de polarisation	Vitesse mesurée	Vitesse calculée
100	010	1.840 m/s	1.500 m/s
010	010	3.050 m/s	2.850 m/s
001	010	1.470	1.530
101	010	1.340	920

Pour les autres mesures, on peut déduire des coefficients élastiques obtenus en (6), les directions de polarisation propres, ce sont les vecteurs propres des équations séculaires de (6). Par exemple pour $\vec{k}$ suivant 010, on a pour les modes transverses la disposition suivante :



--> direction de polarisation calculée
 --> direction de polarisation mesurée



l'angle entre les deux directions est de 15°

les vitesses à comparer sont :

	Mesure	Calcul
2	2.010 m/s	2.010 m/s
3	1.280 m/s	1.040 m/s

Pour $\vec{k}$ suivant 001 :

l'angle entre les deux directions est de 12°

les vitesses à comparer sont :

	Mesure	Calcul
1	3.730 m/s	4.010 m/s
2	1.650 m/s	1.380 m/s

3° Nous donnons encore la distribution des fréquences de phonons calculés en divisant la première zone de Brillouin avec un pas de $1/12$ ce qui fait $12 \times 12 \times 12 \times 12$ modes dont seulement le quart ont besoin d'être calculés. En comparant la courbe de la figure 4 avec les courbes de dispersion (fig. 5) on voit que les pics de la distribution les

plus prononcés correspondent à des branches plates des courbes de dispersion.

4°) La connaissance des phonons permet de calculer la diffusion des rayons X par les vibrations du réseau, c'est ce qui constitue la partie la plus importante de ce travail (B), (E).

IV - UTILISATION DES COEFFICIENTS DE WILLIAMS.

Une partie des calculs ont été effectués avec les coefficients donnés par Williams ⁽³⁾.

Nature de la paire	A kcal/mole A ⁶	B kcal/mole	α A ⁻¹
C...C	535	74.460	3,60
C...H	139	9.411	3,67
H...H	36	4.000	3,74

Nous rassemblons ici des résultats analogues à ceux du chapitre III pour comparer entre eux les 2 séries de coefficients. Le tableau II donne les coefficients de couplage intermoléculaires.

1°) Fréquence Raman et fréquences de translation infrarouge, la comparaison est donnée en (E), nous reproduisons ici le tableau complété par les fréquences de translation.

type	Williams	Kitaigorodsky	Mesure
Ag	37cm ⁻¹	37cm ⁻¹	42 ⁽⁷⁾ cm ⁻¹
	79	79	74 ⁽⁷⁾
	122	135	125 ⁽⁷⁾
Bg	44	47	48 ⁽⁷⁾
	70	72	66 ⁽⁷⁾
	113	105	131 ⁽⁷⁾
Au	38	41	
	98	107	
Bu	61	68	63 ⁽⁸⁾

La comparaison peut porter aussi sur les directions des vibrations par exemple le mode Au de fréquence 38 et 41 cm⁻¹ dans chaque modèle a respectivement les composantes de polarisation.

- 0,556	et	- 0,512
0,000		0,000
0,825		0,856

Tableau II

Coefficients de couplage intermoléculaires (Williams)

Molécule 1						Molécule 2							
- 5,4	2,6	3,9		11,9	12,7	7,9	- 3,3	4,0	- 2,4		7,1	- 3,2	- 8,9
2,6	- 1,5	- 2,0		- 5,9	- 5,5	- 4,5	4,0	- 4,9	3,0		- 8,8	0,0	-12,0
3,9	- 2,0	- 2,0		- 9,0	-11,1	- 6,4	- 2,4	3,0	- 2,0		4,9	0,1	- 7,1
-11,9	5,9	9,0		27,9	27,5	17,5	- 7,1	8,8	- 4,9		5,2	-13,2	-27,3
-12,7	5,5	11,1		27,5	22,9	20,3	3,2	0,0	- 0,1		-13,2	-18,0	- 9,2
- 7,9	4,5	6,4		17,5	20,3	7,5	8,9	12,0	7,1		-27,3	- 9,2	21,1
Molécule 3						Molécule 4							
- 1,1	1,0	- 1,7		2,2	7,0	1,7	- 1,1	- 1,0	- 1,7		- 1,5	7,1	- 3,9
1,0	- 2,0	2,6		- 2,2	- 5,8	- 2,3	- 1,0	- 2,0	- 2,6		- 8,0	8,5	- 4,5
- 1,7	2,6	- 4,1		2,5	9,4	3,7	- 1,7	- 2,6	- 4,1		- 9,3	14,4	- 6,9
- 1,5	8,0	- 9,3		8,0	11,5	6,0	2,2	2,2	2,5		8,0	-11,6	6,2
- 7,1	8,5	-14,4		11,6	42,6	12,8	- 7,0	- 5,8	- 9,4		-11,5	42,6	-22,5
- 3,9	4,5	- 6,9		6,3	22,5	7,4	1,7	2,3	3,7		6,0	-12,8	7,4
Molécule 5						Molécule 6							
-12,0	- 6,3	- 5,4		- 2,5	- 2,6	6,1	-12,0	6,3	- 5,4		-18,8	-20,7	14,8
- 6,3	- 5,0	- 3,1		- 2,9	- 0,8	7,8	6,3	- 5,0	3,1		12,6	12,6	- 6,8
- 5,4	- 3,1	- 3,4		0,0	- 4,0	3,3	- 5,4	3,1	- 3,4		- 9,6	- 9,4	6,2
-18,8	-12,6	- 9,6		- 7,6	- 4,3	14,6	- 2,5	2,9	0,0		- 7,6	- 9,5	- 2,2
20,7	12,6	9,4		9,5	-13,6	- 9,9	2,6	- 0,8	4,0		4,3	-13,6	- 6,2
14,8	6,8	6,2		- 2,2	6,2	- 1,2	6,1	- 7,8	3,3		14,6	9,9	- 1,2
Molécule 0													
70,4	-13,1	25,2		0	0	0							
-13,1	40,3	- 2,0		0	0	0							
25,2	- 2,0	38,0		0	0	0							
0	0	0		275,1	34,7	92,5							
0	0	0		34,7	438,2	124,2							
0	0	0		92,5	124,2	206,1							

L'accord entre les deux modèles est un peu moins bon en limite de zone mais tout à fait suffisant pour identifier les branches des courbes de dispersion.

2°) Courbes de dispersion et vitesses du son.

Elles ont été calculées pour un vecteur d'onde parallèle à l'axe $\vec{b}$ et ressemblent à celles de la figure 3, voir figure 5.

Les vitesses du son pour les modes purs sont :

Direction de propagation	Direction de polarisation	Mesure(6) m/s	Calcul m/s
100	010	1.840	1.400
010	010	3.050	2.510
001	010	1.470	1.360
10 $\bar{1}$	010	1.340	720

elles sont plus basses qu'avec les coefficients de Kitaigorodsky.

3°) Distribution des fréquences, voir figure 6

4°) Diffusion des rayons X, le profil de la figure VI de (E) a été recalculé, on obtient une diffusion totale calculée supérieure, donc plus proche de la diffusion expérimentale car les fréquences sont en général plus basses que dans le modèle de Kitaigorodsky. En limite de zone sur $\vec{b}^*$ les modes de basse fréquence sont à 25 et 38 cm^{-1} au lieu de 27 et 41 cm^{-1} .

Conclusion.

Les coefficients de Williams donnent des fréquences plus faibles qui améliorent l'accord avec l'expérience pour la diffusion des rayons X mais au contraire diminuent trop les vitesses du son.

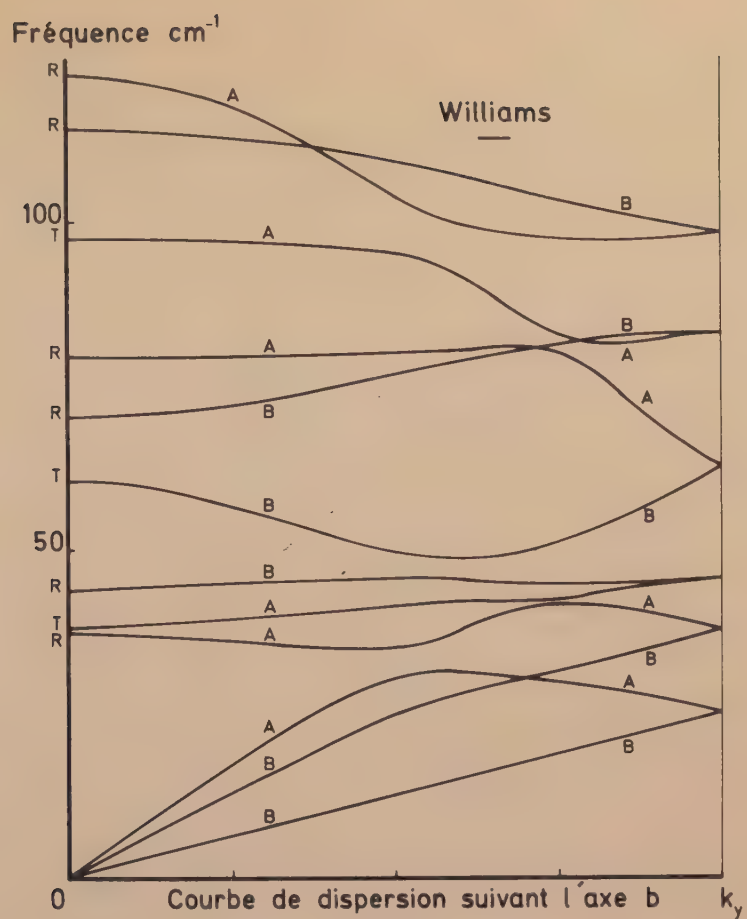
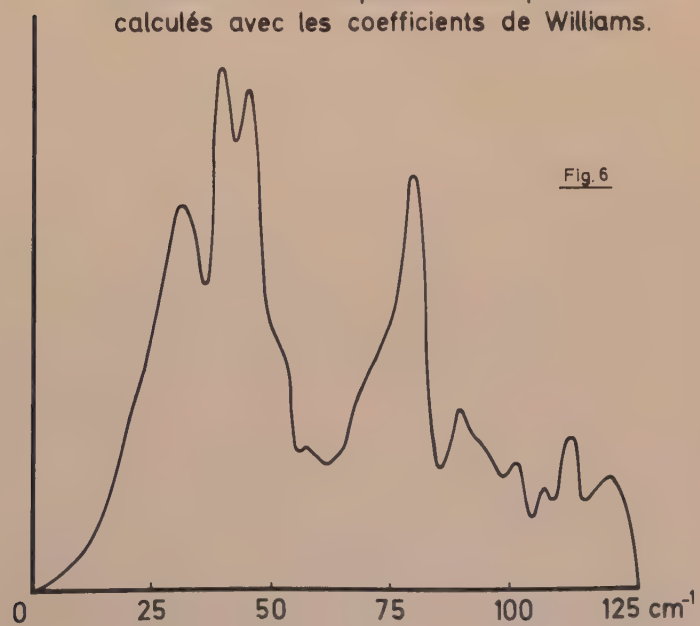
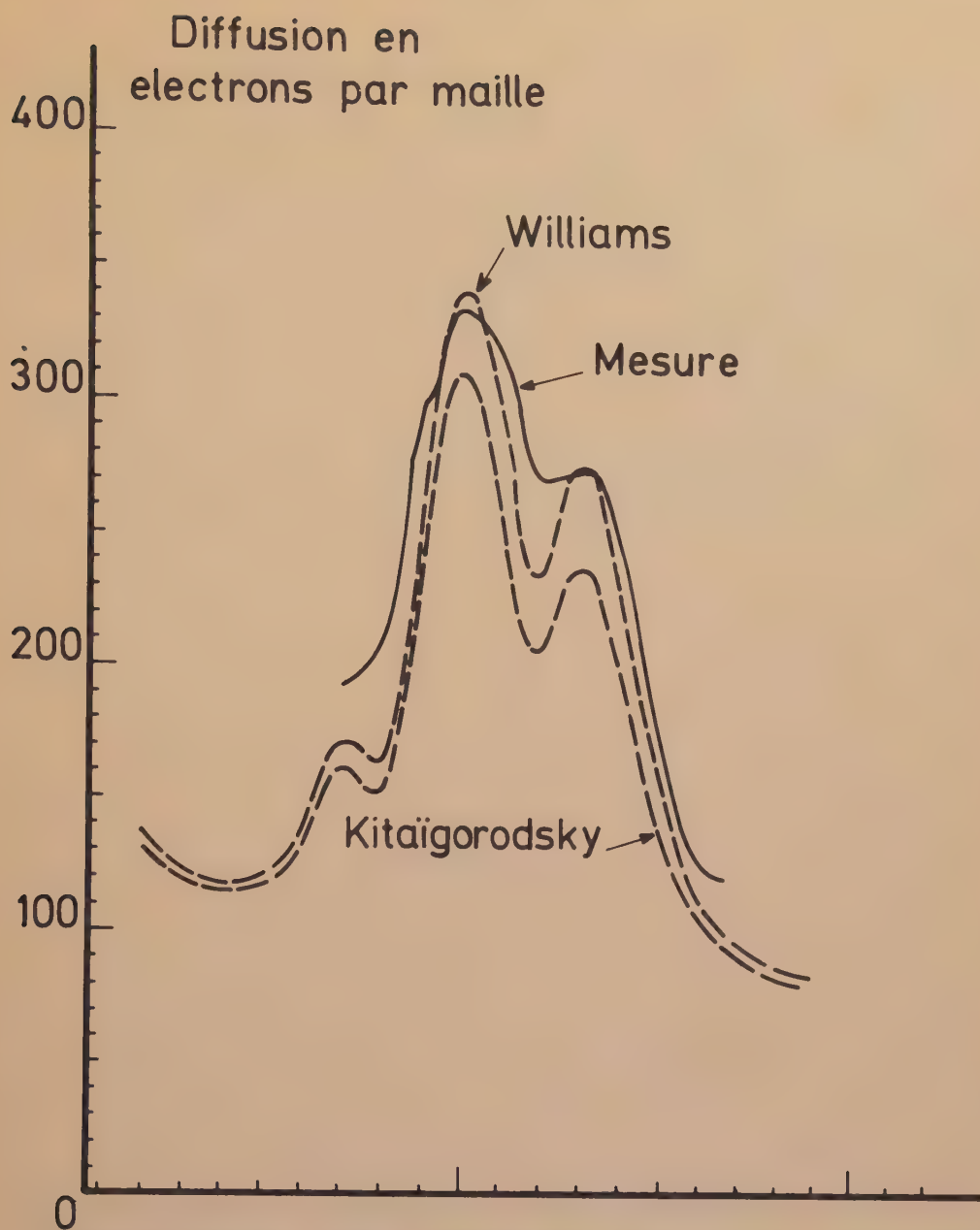


Fig.5

Distribution des fréquences des phonons
calculés avec les coefficients de Williams.





Comparaison des intensités diffusées calculées
avec les coefficients de Williams et de
Kitaigorodsky.

Fig. 7

- 1) D. W. J. Cruickshank, Acta Cryst. 9, 915 (1956).
- 2) A. I. Kitaigorodsky, J. Chim. Phys., 63, 9 (1966).
- 3) D. E. Williams, J. Chem. Phys. 45, 3770, (1966).
- 4) Colombo et J. P. Mathieu, Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 83, 250, (1960)
- 5) G. K. Afanaseva, K. S. Aleksandrov et A. I. Kitaigorodsky, Phys. stat. sol., 24 K 61, (1967).
- 6) H. B. Huntington, S. G. Gangoli, J. L. Mills, J. Chem. Phys., 50, 3844 (1969)
- 7) G. R. Wilkinson, cité par G. S. Pawley, Phys. Stat. Sol., 20, 347, (1967)

CONCLUSION GENERALE

La dispersion des articles qui constituent cette thèse impose une conclusion générale qui reprend l'essentiel de la conclusion de l'article (E).

1) Le modèle de Kitaigorodsky est très simple, il permet de prévoir certains détails observés sur les clichés de diffusion mais il est insuffisant pour obtenir une description fine du spectre de phonon.

2) Le modèle est difficile à améliorer, autrement qu'en essayant d'ajuster les paramètres pour faire s'accorder mieux les calculs et les mesures, cette méthode ne donnera rien parce qu'il n'y a pas assez de paramètre pour toutes les données expérimentales, il vaudrait mieux chercher à exprimer l'énergie d'interaction intermoléculaire à partir de la structure électronique de la molécule surtout pour la partie attractive du potentiel.

3) L'observation des détails de la diffusion de l'article (B) qui correspondent à la région A de l'article (E) doit être relativement exceptionnelle, et c'est un succès pour le modèle de donner le même résultat, cela montre qu'il décrit correctement certains effets. Mais il est à craindre que pour beaucoup de cristaux moléculaires on n'obtienne, ni par le calcul, ni par l'expérience, des détails de cette sorte qui permettent de tester le modèle.

Donc le modèle de Kitaigorodsky qui est bon pour calculer les énergies de cohésion, la structure des cristaux, et à un moindre degré pour le calcul des constantes élastiques, reste valable pour décrire de gros effets sur les branches basses fréquences du spectre de phonons.

TABLE DES MATIERES

Introduction.

Article A. Calcul des fréquences Raman externes des cristaux de naphthalène et d'anthracène.

C. R. Acad. Sc. Paris, 264, p. 327 (1967)

Article B. Calcul des fréquences des phonons dans un cristal moléculaire (modèle de molécules rigides), application à la diffusion des rayons X par l'agitation thermique d'un cristal d'anthracène.

Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 90, 517, (1967)

Diffusion des rayons X et agitation thermique pour un cristal moléculaire.

Résultats expérimentaux.

Calcul des fréquences de vibration.

Résultats des calculs.

Conclusion.

Article C. Calcul des fréquences infrarouge externes des cristaux de naphthalène et d'anthracène

C. R. Acad. Sc. Paris, 268, 1440 (1969)

Article D. Analyse des symétries des phonons d'un cristal d'anthracène par la théorie des groupes.

Journal de Physique, Mai 1970

Le cristal d'anthracène, description de ses phonons.....	p. 2
Effet des opérations de symétries sur les phonons.....	p. 3
Groupe $C(\vec{k})$ et ses représentations.....	p. 4
Recherche des vecteurs de base des représentations irréductibles.....	p. 8
Application à la diffusion des rayons X.....	p. 11
Conclusion.....	p. 12

Article E. Etude de la diffusion des rayons X par un cristal d'anthracène.

Introduction	p. 2
I) Rappel d'études antérieures.....	p. 3
II) Modèle de Kitaigorodsky.....	p. 3
III) Le cristal d'anthracène, hypothèse des molécules rigides.....	p. 5
IV) Expression du pouvoir diffusant associé aux phonons dans l'approximation des molécules rigides.....	p. 6
V) Calculs.....	p. 12
VI) Mesures.....	p. 14
VII) Discussion.....	p. 16
Conclusion.....	p. 17

Calcul des phonons du cristal d'anthracène dans l'hypothèse des molécules rigides
avec les potentiels de Kitaigorodsky.

Introduction.....	p. 1
I) Equations du mouvement.....	p. 3
II) Construction de la matrice $B(\vec{k})$	p. 5
1°) Coefficients de couplage intermoléculaire.....	p. 6
2°) Réduction du nombre de coefficients indépendants.....	p. 8
A) Effets des opérations de symétrie.....	p. 8
B) Relations entre les matrices de couples distincts.....	p. 9
C) Calcul de $\phi(0,0)$	p. 10
D) Invariance par rotation d'ensemble.....	p. 11
3°) Calcul des coefficients de couplage.....	p. 12
4°) Construction de la matrice $B(\vec{k})$	p. 13
III) Résultats.....	p. 16
IV) Utilisation des coefficients de Williams.....	p. 18

Conclusion générale.

